A. Hartleben's
Chemisch-technische Bibliothek.

Arithmetisches Verzeichnis der Bände.

1 **Die Ausbrüche, Sekte u. Südweine.** Bereitung d. Weines, aller [illegible] Rosinen-, Hefen-, Kunst-, Beeren- u. Kernobstweine. Von [illegible] Aufl. Mit 15 Abb. 15 Bog. Geh. K 2.40 = M 2.25. Gebdn. K [illegible]

2 **Der chemisch-technische Brennereileiter. Handbuch der Spiritus- u. Preßhefe-Fabrikation.** Von E. Eidherr. Vierte Aufl. Mit 91 Abb. 20 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

3 **Die Likör-Fabrikation.** Herstell. v. Likören, Cremes, Huiles, des Rums, Arraks, Kognaks, der Punsch-Essenzen, der gebrannten Wässer. Von A. Gaber. Achte Aufl. Mit 16 Abb. 27 Bog. Geh. 5 K = M 4.50. Gebdn. K 5.90 = M 5.30.

4 **Die Parfümerie-Fabrikation.** Darstell. aller in der Toilettekunst verwend. Präparate. Von Dr. chem. G. W. Askinson. Sechste Aufl. Mit 17 Abb. 26 Bog. Geh. 5 K = M 4.50. Gebdn. K 5.90 = M 5.30.

5 **Die Seifen-Fabrikation.** Von F. Wiltner. Sechste Aufl. Mit 38 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

6 **Die Bierbrauerei u. die Malzextrakt-Fabrikation.** Von H. Rüdinger. Dritte Aufl. Mit 66 Abb. 28 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

7 **Die Zündwaren-Fabrikation.** Von J. Freitag. Dritte Aufl. Mit 30 Abb. 13 Bog. Geh. K 2.70 = M 2.50. Gebdn. K 3.60 = M 3.30.

8 **Die Beleuchtungsstoffe u. deren Fabrikation.** Darstell. aller zur Beleuchtung verwend. Materialien tierischen u. pflanzl. Ursprungs. Von E. Perl. Zweite Aufl. Mit 24 Abb. 13 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

9 **Die Fabrikation der Lacke, Firnisse, Buchdrucker-Firnisse u. des Siegellackes.** Von E. Andrés. Fünfte Aufl. Mit 33 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

10 **Die Essig-Fabrikation.** Von Dr. J. Bersch. Fünfte Aufl. Mit 24 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

11 **Die Feuerwerkerei** od. die Fabr. d. Feuerwerkskörper. Von A. Eschenbacher. Dritte Aufl. Mit 51 Abb. 19 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

12 **Die Meerschaum- u. Bernsteinwaren-Fabrikation.** Mit Anhang: Erzeug. hölz. Pfeifenköpfe, Pfeifen, [illegible] u. Kunstmeerschaum. Von G. M. Raufer. Mit 5 Taf. Abb. [illegible] K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

13 **Die Fabrikation der ätherischen Öle.** Von Dr. chem. G. W. Askinson. Dritte Aufl. Mit 37 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

14 **Die Photographie.** Von J. Krüger. Zweite Aufl. bearb. von Ph. E. Husnik. Mit 59 Abb. 34 Bog. Geh. 8 K = M 7.20. Gebdn. K 8.80 = 8 M.

15 **Die Leim- u. Gelatine-Fabrikation.** Von F. Dawidowsky. Vierte Aufl. Mit 41 Abb. 18 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

16 **Die Stärke-Fabrikation u. die Fabrikation des Traubenzuckers.** Darstell. der Stärkesorten u. des künstl. Sago, des Klebers, Dextrins, Stärkegummis, Traubenzuckers, [illegible] u. der [illegible]. Von F. Rehwald. Vierte Aufl. Mit [illegible] Geh. K [illegible] K 4.20 = M 3.80.

17 **Die Tinten-Fabrikation.** Darstell. aller Tinten, der [illegible], der Farben f. Schreibmaschinen. Von S. Lehner. Sechste [illegible] Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

18 **Die Fabrikation der Schmiermittel, der Schuhwichse u. Lederschmiere.** Von R. Brunner. Sechste Aufl. Mit 10 Abb. 14 Bog. Geh. K 2.40 = M 2.25. Gebdn. K 3.30 = M 3.05.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.

19 Die Lohgerberei od. die Fabrikation des lohgaren Leders. Von F. Wiener. Zweite Aufl. Mit 48 Abb. 37 Bog. Geh. 8 *K* = *M* 7.20. Gebdn. *K* 8.90 = 8 *M*.

20 Die Weißgerberei, Sämischgerberei u. Pergament-Fabrikation. Fabr. des weißgaren Leders, Glacéleders, Seifenleders u. die Lederfärberei. Von F. Wiener. Zweite Aufl. Mit 20 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

21 Viktor Joclét's Chemische Bearbeitung der Schafwolle od. das Färben, Waschen u. Bleichen der Wolle. Zweite Aufl. bearb. von W. Zänker. Mit 31 Abb. 26 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

22 Das Gesamtgebiet des Lichtdrucks, die Emailphotographie u. anderw. Vorschriften z. Umkehrung d. negat. u. posit. Glasbilder. Von J. Husnik. Vierte Aufl. Mit 41 Abb. u. 7 Taf. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

23 Die Fabrikation der Konserven u. Kanditen. Konservierung f. Fleisch, Gemüse, Marmeladen usw. u. die Fabrikation von Kanditen. Von A. Hausner. Vierte Aufl. Mit 47 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

24 Die Fabrikation des Surrogatkaffees u. des Tafelsenfes. Von K. Lehmann. Dritte Aufl. Mit 26 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

25 Die Kitte u. Klebemittel. Darstell. aller Arten von Kitten u. Klebemitteln usw. zu speziellen Zwecken. Von S. Lehner. Siebente Aufl. 11 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

26 Die Fabrikation der Knochenkohle u. des Tieröles. Von W. Friedberg. Zweite Aufl. Mit 21 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

27 Die Verwertung der Weinrückstände. Mit Anhang: Die Erzeug. v. Kognak u. Weinsprit aus Wein. Von A. dal Piaz. Dritte Aufl. Mit 30 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

28 Die Alkalien. Fabrikation der gebräuchl. Kali- u. Natron-Verbindungen, der Soda, Pottasche, des Salzes, Salpeters usw. Von Dr. S. Pick. Zweite Aufl. Mit 57 Abb. 27 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

29 Die Bronzewaren-Fabrikation. Von L. Müller. Zweite Aufl. Mit 31 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

30 Vollständiges Handbuch der Bleichkunst od. Anleit. z. Bleichen v. Baumwolle, Flachs, Hanf, Wolle, Seide, Jute, Chinagras u. [illegible] der daraus gesponnenen Garne, Stoffe u. Zeuge. Mit Anha[illegible] v. Schmuckfedern, Schweinsborsten, Tierfellen, Knochen usw. Von V. Joclét. Zweite Aufl. Mit 56 Abb. u. 1 Taf. 24 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

31 Die Fabrikation der Kunstbutter, Kunstspeisefette u. Pflanzenbutter. Von V. Lang. Vierte Aufl. Mit 23 Abb. 11 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.80 = *M* 2.60.

32 Die Natur der Ziegeltone u. die Ziegel-Fabrikation der Gegenwart. Von Dr. H. Zwick. Zweite Aufl. Mit 106 Abb. 36 Bog. Geh. *K* 9.20 = *M* 8.30. Gebdn. *K* 10.10 = *M* 9.10.

33 Die Fabrikation der Mineral- u. Lackfarben. Darstell. aller künstl. Maler- u. Anstreicherfarben, der Email-, Ruß- u. Metallfarben. Von Dr. J. Bersch. Zweite Aufl. Mit 43 Abb. 42 Bog. Geh. *K* 8.40 = *M* 7.60. Gebdn. *K* 9.30 = *M* 8.40.

34 Die künstlichen Düngemittel. Fabrikation des Knochen-, Horn-, Blut-, Fleischmehls, der Kalidünger, des schwefelsauren Ammoniaks usw. Von Dr. S. Pick. Dritte Aufl. Mit 34 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

35 Die Zinkogravüre od. das Ätzen in Zink zur Herstell. v. Druckplatten aller Art. Von J. Krüger. Vierte Aufl. Mit 23 Abb. u. 5 Taf. 16 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

36 Medizinische Spezialitäten. Samml. v. mediz. Geheimmitteln u. ihre Zusammensetzung. Von C. F. Capaun-Karlowa. Dritte Aufl. bearb. von Dr. pharm. Max v. Waldheim. 19 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

37 Die Kolorie der Baumwolle auf Garne u. Gewebe mit besond. Berücksichtigung der Türkischrot-Färberei. Von K. Romen. Mit 6 Abb. 24 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

38 Die Galvanoplastik. Lehrbuch der Galvanoplastik u. Galvanostegie. Von J. Weiß. Fünfte Aufl. Mit 66 Abb. 26 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

39 Die Weinbereitung u. Kellerwirtschaft. Handbuch f. Weinproduzenten, Weinhändler u. Kellermeister. Von A. dal Piaz. Fünfte Aufl. Mit 101 Abb. 31 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

40 **Die technische Verwertung des Steinkohlenteers.** Mit Anhang: Darstell. des natürl. Asphaltteers u. Asphaltmastix. Von Dr. G. Thenius. Zweite Aufl. Mit 31 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

41 **Die Fabrikation der Erdfarben.** Von Dr. J. Bersch. Zweite Aufl. Mit 19 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

42 **Desinfektionsmittel** od. Anleit. zur Anwendung der Desinfektionsmittel, um Wohnräume, Krankensäle, Stallungen usw. zu desinfizieren. Von W. Heckenast. 13 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

43 **Die Heliographie** od. Anleit. z. Herstell. druckbarer Metallplatten aller Art, für Halbtöne, f. Strich- u. Kornmanier, ferner die neuesten Fortschritte im Pigmentdruck, Woodbury-Verfahren usw. Von J. Husnik. Dritte Aufl. Mit 24 Abb. u. 4 Tafeln. 15 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

44 **Die Fabrikation der Anilinfarbstoffe** u. aller and. aus dem Teer darstellbaren Farbstoffe (Phenyl-, Naphthalin-, Anthracen- u. Resorcin-Farbst.). Von Dr. J. Bersch. Mit 15 Abb. 35 Bog. Geh. *K* 7.20 = *M* 6.50. Gebdn. *K* 8.10 = *M* 7.30.

45 **Chemisch-technische Spezialitäten u. Geheimnisse,** mit Angabe ihrer Zusammensetzung. Von C. F. Capaun-Karlowa. Fünfte Aufl. von Dr. pharm. Max v. Waldheim. 19 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

46 **Die Woll- u. Seidendruckerei in ihrem ganzen Umfange.** Das Drucken der Wollen-, Halbwollen- u. Halbseidenstoffe, der Wollengarne u. seidenen Zeuge. Von V. Joclét. Mit 54 Abb. u. 4 Taf. 37 Bog. Geh. *K* 7.20 = *M* 6.50. Gebdn. *K* 8.10 = *M* 7.30.

47 **Die Fabrikation des Rübenzuckers,** enth. die Erzeug. des Brotzuckers, des Rohzuckers, die Herstell. v. Raffinad- u. Kandiszucker. Von R. v. Regner. Mit 21 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

48 **Farbenlehre.** Für die prakt. Anwend. in den verschied. Gewerben u. in der Kunstindustrie, bearb. von A. v. Wouwermans. Zweite Aufl. Mit 7 Abb. 11 Bog. Geh. *K* 2.40 = *M* 2.25. Gebdn. *K* 3.30 = *M* 3.05.

49 **Vollständige Anleitung zum Formen u. Gießen** nebst Beschreib. aller in den Künsten u. Gewerben dafür angew. Materialien. Von E. Uhlenhuth. Siebente Aufl. Mit 23 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

50 **Die Bereitung der Schaumweine,** mit besond. Berücksichtig. d. franz. Champagner-Fabrikation. Von A. v. Regner. Zweite Aufl. Mit 45 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

51 **Kalk u. Luftmörtel.** Auftreten u. Natur des Kalksteines, das Brennen dess. u. seine Anwend. zu Luftmörtel. Von Dr. H. Zwick. Zweite Aufl. Mit 39 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

52 **Die Legierungen.** Darstell. sämtl. Legierungen, Amalgam-Lote für die Zwecke aller Metallarbeiter. Von A. Krupp. Dritte Aufl. Mit 30 Abbild. 26 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

53 **Unsere Lebensmittel.** Anleit. z. Kenntnis d. Nahr.- u. Genußmittel. Von C. F. Capaun-Karlowa. 10 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

54 **Die Photokeramik,** d. i. die Kunst, photogr. Bilder auf Porzellan, Email, Glas, Metall usw. einzubrennen. Von J. Krüger. Zweite Aufl. bearb. v. J. Husnik. Mit 21 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

55 **Die Harze u. ihre Produkte.** Abstammung, Gewinnung u. techn. Verwert. Von Dr. G. Thenius. Zweite Aufl. Mit 47 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

56 **Die Mineralsäuren.** Der Chlorkalk u. die Ammoniak-Verbind. Fabr. v. schwefliger Säure, Schwefel-, Salz-, usw. Säure, Chlorkalk u. Ammoniaksalzen. Von Dr. S. Pick. Mit 28 Abb. 26 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

57 **Wasser u. Eis.** Eigenschaften, Anwend. u. Reinig. d. Wassers f. industr. u. häusl. Zwecke u. Aufbewahrung, Benützung u. künstl. Darstell. d. Eises. Von F. Ritter. Mit 35 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

58 **Hydraulischer Kalk u. Portland-Zement,** ihre Rohstoffe, Eigensch., Untersuch., Fabrikation. Von Dr. H. Zwick. Dritte Aufl. Von Dr. A. Mohe. Mit 50 Abb. 17 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

59 **Die Glasätzerei für Tafel- u. Hohlglas, Hell- u. Mattätzerei in ihrem ganzen Umfang.** Mit bes. Berücksicht. d. Monumental-Glasätzerei. Von J. B. Miller. Vierte Aufl. Mit 14 Abb. 9 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

60 Die explosiven Stoffe, ihre Geschichte, Fabrikation, Eigensch., Prüf. u. Anwend. in der Sprengtechnik. Von Dr. F. Böckmann. Zweite Aufl. Mit 67 Abb. 29 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

61 Handbuch der rationellen Verwertung, Wiedergewinnung u. Verarbeitung von Abfallstoffen jeder Art. Von Dr. Th. Koller. Zweite Aufl. Mit 22 Abb. 22 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

62 Kautschuk u. Guttapercha. Eigensch. u. Verarbeit. d. Kautschuks u. d. Guttapercha, Fabr. d. Gummis, d. Kautschuk-Kompositionen usw. Von R. Hoffer. Dritte Aufl. Mit 22 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

63 Die Kunst- u. Feinwäscherei in ihrem ganzen Umfang. Von V. Joclét. Vierte Aufl. Mit 46 Abb. 17 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

64 Grundzüge der Chemie für Gewerbetreibende. Von Dr. W. Artus. Zweite Aufl. von E. Nicolas. Mit 62 Abb. 29 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

65 Die Fabrikation des Emails u. das Emaillieren. Von P. Randau. Vierte Aufl. Mit 19 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

66 Die Glas-Fabrikation. Von R. Gerner. Zweite Aufl. Mit 65 Abb. 24 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

67 Das Holz u. seine Destillations-Produkte. Von Dr. G. Thenius. Zweite Aufl. Mit 42 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

68 Die Marmorierkunst. Ein Lehr-, Hand- u. Musterbuch. Von J. Ph. Boeck. Zweite Aufl. Mit 44 Abb. 12 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

69 Die Fabrikation des Wachstuches, des amerik. Ledertuches, der Korkteppiche, des Wachs-Taffets, der Maler- u. Zeichen-Leinw., die Fabr. des Teertuches, der Dachpappe u. der unverbrennl. u. gegerbten Gewebe. Von R. Eßlinger. Zweite Aufl. Mit 13 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

70 Das Zelluloid, s. Rohmater., Fabr., Eigensch. usw. Von Dr. F. Böckmann. Dritte Aufl. Mit 49 Abb. 11 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

71 Das Ultramarin u. seine Bereitung. Von C. Fürstenau. Mit 25 Abb. 7 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

72 Petroleum u. Erdwachs. Gewinnung v. Erdöl u. Erdwachs (Ceresin), deren Verarbeitung. Anhang: Fabr. v. Photogen usw. Von A. Burgmann. Zweite Aufl. Mit 23 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

73 Das Löten u. die Bearbeitung der Metalle. Darstell. aller Arten v. Lot, Lötmitteln u. Lötapparaten, sowie die Behandlung der Metalle während der Bearbeitung. Von E. Schlosser. Dritte Aufl. Mit 35 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

74 Die Gasbeleuchtung im Haus u. die Selbsthilfe des Gas-Konsumenten. Anleit. zur Herstell. zweckmäßiger Gasbeleuchtungen m. Angabe der Mittel, eine möglichst große Gasersparnis zu erzielen. Von A. Müller. Mit 84 Abb. 11 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

75 Die Untersuchung der im Handel u. Gewerbe gebräuchlichsten Stoffe (einschl. der Nahrungsmittel). Von Dr. S. Pick. Mit 16 Abb. 14 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

76 Das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen u. das Überziehen v. Metallen m. and. Metallen überhaupt. Von F. Hartmann. Fünfte Aufl. Mit 5 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

77 Kurzgefaßte Chemie der Rübensaft-Reinigung. Von W. Sykora und F. Schiller. 19 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

78 Die Mineral-Malerei. Verfahren z. Herstell. witterungsbeständiger Wandgemälde. Von A. Keim. 6 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.80 = *M* 2.60.

79 Die Schokolade-Fabrikation. Von E. Saldau. Zweite Aufl. Mit 39 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

80 Die Brikett-Industrie u. die Brennmaterialien. Eigensch. d. Heizstoffe, Aufbereitung u. Brikettierung der Braun- u. Steinkohle u. Untersuchung der Heizstoffe u. Feuerungsanlagen. Von Dr. F. Jünemann. Zweite Aufl. Mit 67 Abb. 22 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

81 Die Darstellung des Eisens u. der Eisenfabrikate. Von E. Japing. Mit 73 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

82 **Die Lederfärberei u. die Fabrikation des Lackleders.** Anleit. z. Herstell. aller Arten von färb. Glacéleder. Von F. Wiener. Zweite Aufl. Mit 16 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

83 **Die Fette u. Öle.** Gewinnung u. Eigensch. aller Fette, Öle u. Wachsarten, der Fett- u. Ölraffinerie u. der Kerzen-Fabrikation. Von F. Thalmann. Dritte Aufl. Mit 45 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

84 **Die Fabrikation der moussierenden Getränke.** Von Dr. E. Luhmann. Vierte Aufl. Mit 60 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

85 **Gold, Silber u. Edelsteine.** Bearbeit. dieser Edelmetalle. Von A. Wagner. Zweite Aufl. Mit 14 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

86 **Die Fabrikation der Äther u. Grundessenzen.** Von Dr. Th. Horatius. Dritte Aufl. bearb. von A. Gaber. Mit 15 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

87 **Die technischen Vollendungs-Arbeiten der Holz-Industrie,** das Schleifen, Beizen, Polieren, Lackieren, Anstreichen u. Vergolden des Holzes. Von L. E. Andés. Fünfte Aufl. Mit 45 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

88 **Die Fabrikation von Albumin und Eierkonserven.** Eigenschaften der Eiweißkörper, Fabrikation von Eier- u. Blutalbumin, der Eier- u. Dotter-Konserven usw. Von K. Ruprecht. Zweite Aufl. Mit 16 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 2.40 = *M* 2.25. Gebdn. *K* 3.30 = *M* 3.05.

89 **Die Feuchtigkeit der Wohngebäude,** der Mauerfraß u. Holzschwamm u. die Mittel zur Verhütung usw. Von A. W. Keim. Zweite Aufl. Mit 23 Abb. 11 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

90 **Die Verzierung der Gläser durch den Sandstrahl.** Unterweisung zur Mattverzierung von Tafel- u. Hohlglas usw. Von F. B. Miller. Zweite Aufl. Mit 22 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

91 **Die Fabrikation des Alauns,** der schwefelsauren u. essigsauren Tonerde, des Bleiweißes u. Bleizuckers. Von F. Jünemann. Mit 9 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

92 **Die Tapete,** ihre ästhetische Bedeutung u. techn. Darstell., sowie Beschreibung der Buntpapier-Fabrikation. Von Th. Seemann. Mit 42 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

93 **Die Glas-, Porzellan- u. Email-Malerei in ihrem ganzen Umfange.** Anfertig. sämtl. Farben usw., nebst Darstell. des Brennens. Von F. Hermann. Zweite Aufl. Mit 18 Abb. 23 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

94 **Die Konservierungsmittel.** Ihre Anwend. in den Gärungsgewerben u. zur Aufbewahrung von Nahrungsstoffen. Von Dr. J. Bersch. Zweite Aufl. Mit 12 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

95 **Die elektrische Beleuchtung** u. ihre Anwendung. Von Dr. A. v. Urbanitzky. Zweite Aufl. Mit 169 Abb. 20 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

96 **Preßhefe, Kunsthefe u. Backpulver.** Darstell. v. Preßhefe, Bereit. d. Kunsthefe u. von Backpulver, sowie Reinzucht von Hefe im großen. Von A. Wilfert. Dritte Aufl. Mit 24 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

97 **Der praktische Eisen- u. Eisenwarenkenner.** Kaufm.-techn. Eisenwarenkunde. Von E. Japing. Mit 98 Abb. 37 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

98 **Die Keramik** od. die Fabrikation v. Töpfer-Geschirr, Steingut-Fayence, Steinzeug, Terralith, sowie v. englischem u. Hartporzellan. Von L. Wipplinger. Zweite Aufl. Mit 66 Abb. 22 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

99 **Das Glyzerin.** Darstellung, Verbindung u. Anwendung. Von S. W. Koppe. Mit 3 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

100 **Handbuch der Chemigraphie,** Hochätzung für Buchdruck, direkte Kopierung oder Radierung des Bildes auf die Platte. Von W. F. Toifel. Zweite Aufl. Mit 14 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

101 **Die Imitationen.** Nachahmung v. Elfenbein, Schildpatt, Perlen, Perlmutter, Korallen, Bernstein, Hirschhorn, Fischbein usw. Von S. Lehner. Dritte Aufl. Mit 12 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

102 **Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- u. Spiritus-Lacke.** Von L. E. Andés. Dritte Aufl. Mit 86 Abb. 33 Bog. Geh. 6 *K* = *M* 5.40. Gebdn. *K* 6.90 = *M* 6.20.

103 Kupfer u. Messing, sowie alle technisch wichtigen Kupferlegierungen, ihre Darstellungsmethode usw. Von E. Japing. Zweite Auflage von H. Krause, Ingenieur. Mit 49 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

104 Die Bereitung der Brennerei-Kunsthefe. Von J. Reis. 4 Bog. Geh. K 1.60 = M 1.50. Gebdn. K 2.50 = M 2.30.

105 Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. Von Dr. J. Bersch, Dritte Aufl. Bearbeitet von Dr. Wilh. Bersch. Mit 76 Abb. 23 Bog. Geh. 5 K = M 4.50. Gebdn. K 5.90 = M 5.30.

106 Die Fabrikation der Dachpappe u. der Anstrichmasse für Pappdächer in Verbindung mit der Teer-Destillation nebst Anfertigung von Asphaltierungen. Von Dr. E. Luhmann. Zweite Aufl. Mit 47 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

107 Anleitung zur chemischen Untersuchung u. rationellen Beurteilung der landwirtschaftlich wichtigsten Stoffe. Handbuch f. Landwirte usw. Von R. Heinze. Mit 15 Abb. 19 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

108 Das Lichtpausverfahren in theoret. u. prakt. Beziehung. Von H. Schubert. Zweite Aufl. Mit 7 Abb. 11 Bog. Geh. K 1.60 = M 1.50. Gebdn. K 2.50 = M 2.30.

109 Zink, Zinn und Blei. Eigenschaften dieser Metalle, Legierungen, sowie ihre Verarbeitung. Von K. Richter. Zweite Aufl. Mit 17 Abb. 18 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

110 Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege. Von W. Friedberg. Zweite Aufl. Mit 81 Abb. 22 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

111 Die Fabrikation der wichtigsten Antimon-Präparate. Mit besond. Berücksicht. des Brechweinsteines u. Goldschwefels. Von J. Oehme. Mit 27 Abb. 9 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

112 Handbuch der Photographie der Neuzeit. Mit besond. Berücksicht. des Bromsilber-Gelatine-Emulsion-Verfahrens. Von J. Krüger. Zweite Aufl. Mit 93 Abb. 21 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

113 Draht u. Drahtwaren. Mit Rücksicht auf die Anford. d. Elektrotechnik. Von E. Japing. Mit 119 Abb. 29 Bog. Geh. K 7.20 = M 6.50. Gebdn. 8 K = M 7.30.

114 Die Fabrikation der Toilette-Seifen. Von F. Wiltner. Zweite Aufl. Mit 53 Abb. 24 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

115 Praktisches Handbuch für Anstreicher u. Lackierer. Anleit. z. Ausf. aller Anstreicher-, Lackierer-, Vergolder- u. Schriftenmaler-Arbeiten. Von L. E. Andés. Dritte Aufl. Mit 67 Abb. 21 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

116 Die praktische Anwendung der Teerfarben in der Industrie. Darstell. d. Anilin-, Phenyl-, Naphthalin- u. Anthracen-Farben. Von E. J. Hödl. Mit 20 Abb. 12 Bog. Geh. K 2.70 = M 2.50. Gebdn. K 3.60 = M 3.30.

117 Die Verarbeitung des Hornes, Elfenbeins, Schildpatts, der Knochen u. der Perlmutter. Abstammung, Eigensch., Zubereitung, Färbung u. Verwend. Von L. E. Andés. Zweite Aufl. Mit 40 Abb. 17 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

118 Die Kartoffel- u. Getreidebrennerei. Anleit. z. Darstell. d. Spiritus aus Kartoffeln, Getreide, Mais u. Reis. Von A. Wilfert. Mit 88 Abb. 29 Bog. Geh. 6 K = M 5.40. Gebdn. K 6.90 = M 6.20.

119 Die Reproduktions-Photographie sowohl für Halbton als Strichmanier nebst den bewährtesten Kopierprozessen zur Übertrag. photogr. Glasbilder aller Art auf Zink u. Stein. Von J. Husnik. Zweite Aufl. Mit 40 Abb. u. 5 Taf. 18 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

120 Die Beizen, ihre Darstellung, Prüfung u. Anwendung. Für den prakt. Färber usw. Von H. Wolff. 13 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

121 Die Fabrikation des Aluminiums u. der Alkalimetalle. Von Dr. St. Mierzinski. Mit 27 Abb. 9 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

122 Die Technik der Reproduktion von Militär-Karten u. Plänen, nebst ihrer Vervielfältigung, mit besond. Berücksicht. jener Verfahren, welche im k. k. militär-geographischen Institute zu Wien ausgeübt werden. Von O. Volkmer. Mit 57 Abb. u. einer Taf. 21 Bog. Geh. 5 K = M 4.50. Gebdn. K 5.90 = M 5.30.

123 Die Kohlensäure. Eigenschaften, Vorkommen, Herstellung u. techn. Verwend. dieses Körpers. Von Dr. E. Luhmann. Zweite Aufl. Mit 93 Abb. 23 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

124 **Die Fabrikation der Siegel- u. Flaschenlacke.** Mit Anhang: Die Fabrikation des Brauer-, Wachs-, Schuhmacher- u. Bürstenpeches. Von L. E. Andés. Zweite Aufl. Mit 33 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

125 **Die Teigwaren-Fabrikation.** Mit Anhang: Die Panier-, Mutschel- u. Kindermehl-Fabrikation. Von F. Oertel. Zweite Aufl. Mit 65 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

126 **Praktische Anleitung zur Schriftmalerei** mit besond. Berücksicht. der Konstruktion u. Berechnung v. Schriften f. Flächen, sowie der Herstell. v. Glas-Glanzvergoldung u. Versilberung f. Glasfirmentafeln usw. Von R. Hagen. Zweite Aufl. Mit 29 Abb. 10 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

127 **Die Meiler- u. Retorten-Verkohlung.** Die liegenden und stehenden Meiler. Die vermauerten [illegible]-Öfen u. die Retorten-Verkohlung. Von Dr. G. Thenius. [illegible] 80 Abb. 22 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

128 **Die Schleif-, Polier- u. Putzmittel** f. Metalle aller Art, Glas, Holz, Edelsteine, Horn, Schildpatt, Perlmutter, Steine usw. Von V. Wahlburg. Zweite Aufl. Mit 97 Abb. 25 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

129 **Lehrbuch der Verarbeitung der Naphtha** od. des Erdöles auf Leucht- u. Schmieröle. Von F. A. Roßmäßler. Mit 27 Abb. 8 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M.* Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

130 **Die Zinkätzung** (Chemigraphie, Zinkotypie). Anleit., alle auf Zink od. ein and. Metall übertragenen Bilder hochzuätzen u. f. die typogr. Presse geeignete Druckplatten herzustellen. Von J. Husnik. Dritte Aufl. Mit 30 Abb. u. 4 Taf. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

131 **Die Fabrikation der Kautschuk- u. Leimmasse-Typen, Stempel u. Druckplatten, sowie die Verarbeitung des Korkes u. der Korkabfälle.** Von A. Stefan. Zweite Aufl. Mit 114 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

132 **Das Wachs u. seine technische Verwendung.** Darstell. der natürl. animalischen u. vegetab. Wachsarten, des Mineralwachses (Ceresin). Von L. Sedna. Zweit Aufl. Mit 45 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

133 **Asbest u. Feuerschutz.** Vorkommen, Verarbeit. u. Anwend. des Asbestes, sowie den Feuerschutz in Theatern, öffentl. Gebäuden usw. Von W. Venerand. Mit 47 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

134 **Die Appreturmittel u. ihre Verwendung.** Darstell. aller in der Appretur verwendeten Hilfsstoffe. Feuersichere u. wasserd. Appreturen. Von F. Polleyn. Dritte Aufl. Mit 55 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

135 **Die Fabrikation von Rum, Arrak u. Kognak** u. allen Arten v. Obst- u. Früchtenbranntweinen, sowie d. Darstell. d. besten Nachahmungen. Von A. Gaber. Zweite Aufl. Mit 52 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

136 **Handbuch der praktischen Seifen-Fabrikation.** Von A. Engelhardt. I. Bd. Die Rohmaterialien, Maschinen u. Gerätschaften. Zweite Aufl. Mit 110 Abb. 28 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

137 **Handbuch der praktischen Seifen-Fabrikation.** Von A. Engelhardt. II. Bd. Die gesamte Seifen-Fabrikation. Zweite Aufl. Mit 23 Abb. 30 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

138 **Handbuch der praktischen Papier-Fabrikation.** Von Dr. St. Mierzinski. I. Bd. Die Herstell. d. Papiers aus Hadern auf d. Papiermaschine. Mit 166 Abb. u. mehreren Tafeln. 29 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80. (Siehe auch die Bände 141 u. 142.)

139 **Die Filter für Haus u. Gewerbe.** Beschreib. der wichtigsten Filter u. d. Filterpressen. Von R. Krüger. Mit 72 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

140 **Blech u. Blechwaren.** Handbuch f. die gesamte Blechindustrie. Von E. Japing. Mit 125 Abb. 29 Bog. Geh. 6 *K* = *M* 5.40. Gebdn. *K* 6.90 = *M* 6.20.

141 **Handbuch der praktischen Papier-Fabrikation.** Von Dr. St. Mierzinski. II. Bd. Die Ersatzmittel der Hadern. Mit 114 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80. (Siehe auch die Bände 138 u. 142.)

142 **Handbuch der praktischen Papier-Fabrikation.** Von Dr. St. Mierzinski. III. Bd. Anleit. z. Unters. der in der Papier-Fabrikation vorkommenden Rohprodukte. Mit 28 Abb. 17 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05. (Siehe auch die Bände 138 u. 141.)

143 **Wasserglas u. Infusorienerde,** deren Natur u. Bedeut. f. Industrie, Technik u. die Gewerbe. Von H. Krätzer. Zweite Aufl. Mit 36 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

144 **Die Verwertung der Holzabfälle.** Darstell. d. rationellen Verarbeit. aller Holzabfälle. Von E. Hubbard. Dritte Aufl. Mit 54 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

145 **Die Malz-Fabrikation.** Darstell. d. Bereit. von Grün-, Luft- u. Darrmalz. Von K. Weber. Mit 77 Abb. 22 Bog. Geh. 5 K = M 4.50. Gebdn. K 5.90 = M 5.30.

146 **Chemisch-technisches Rezeptbuch für die gesamte Metall-Industrie.** Vorschr. f. d. Bearbeit. aller Metalle, Dekoration usw., sowie Konservierung. Von H. Bergmann. Zweite Aufl. 20 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

147 **Die Gerb- u. Farbstoff-Extrakte.** Von Dr. St. Mierzinski. Mit 59 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

148 **Die Dampf-Brauerei.** Darstell. des gesamten Brauwesens. Von F. Cassian. Mit 55 Abb. 25 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

149 **Praktisches Handbuch für Korbflechter.** Zurichtung u. Verarbeit. der Flechtweiden, die Verarbeit. des span. Rohres, des Strohes usw. Von L. E. Andés. Mit 82 Abb. 19 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

150 **Handbuch der praktischen Kerzen-Fabrikation.** Von A. Engelhardt. Mit 58 Abb. 28 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

151 **Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen,** sowie der künstl. Steine, Kunststeine, Stein- u. Zementgüsse. Von J. Höfer. Dritte Aufl. Mit 33 Abb. 21 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

152 **Die Färberei à Ressort und das Färben der Schmuckfedern.** Anleit., gewebte Stoffe aller Art neu zu färben od. umzufärben u. Schmuckfedern zu appretieren u. zu färben. Von A. Brauner. Mit 13 Abb. 12 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

153 **Die Brillen, das dioptrische Fernrohr u. Mikroskop.** Optiker-Handb. Von Dr. K. Neumann. Mit 95 Abb. 17 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

154 **Die Fabrikation der Silber- u. Quecksilber-Spiegel** od. das Belegen d. Spiegel auf chem. u. mech. Wege. Von F. Cremer. Zweite Aufl. Mit 49 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

155 **Technik der Radierung.** Anleit. zum Radieren u. Ätzen auf Kupfer. Von J. Roller. Dritte Aufl. 10 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

156 **Die Herstellung der Abziehbilder,** der Blech- u. Transparentdrucke nebst der Lehre der Übertragungs-, Um- u. Überdruckverfahren. Von W. Langer. Mit 8 Abb. 13 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

157 **Das Trocknen, Bleichen, Färben, Bronzieren u. Vergolden natürlicher Blumen** u. Gräser sowie sonst. Pflanzenteile u. ihre Verwend. Von W. Braunsdorf. Mit 4 Abb. 12 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

158 **Die Fabrikation der deutschen, französischen u. englischen Wagen-Fette.** Von H. Krätzer. Zweite Aufl. Mit 31 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

159 **Haus-Spezialitäten.** Von A. Vomacka. Zweite Aufl. Mit 10 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

160 **Betrieb der Galvanoplastik mit dynamo-elektrischen Maschinen** zu Zwecken der graph. Künste. Von O. Volkmer. Mit 47 Abb. 16 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

161 **Die Rübenbrennerei.** Von H. Briem. Mit 14 Abb. u. einem Situationsplan. 13 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

162 **Das Ätzen der Metalle für kunstgewerbliche Zwecke.** Nebst Zusammenstell. der wicht. Verf. z. Verschönerung geätzter Gegenst. Von H. Schuberth. Zweite Aufl. Mit 30 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.60 = M 3.25. Gebdn. K 4.50 = M 4.05.

163 **Handbuch der praktischen Toiletteseifen-Fabrikation.** Darstell. aller Sorten von Toiletteseifen, d. mediz. Seifen, Glyzerinseifen, d. Seifenspez. Von A. Engelhardt. Mit 107 Abb. 31 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

164 **Praktische Herstellung von Lösungen.** Handbuch zum raschen u. sicheren Auffinden der Lösungsmittel aller technisch u. industriell wichtigen festen Körper, sowie zur Herstellung von Lösungen solcher Stoffe. Von Dr. Th. Koller. Mit 16 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

165 **Der Gold- u. Farbendruck** auf Kaliko, Leder, Leinwd., Papier, Samt, Seide u. anderen Stoffen. Von E. Grosse. Zweite Aufl. Mit 114 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

166 **Die künstlerische Photographie.** Nebst Anhang über die Beurteil. u. Behandlung der Negative, über die Retusche, Momentaufnahmen usw. Von C. Schiendl. Mit 38 Abb. u. 1 Tafel. 22 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

167 **Die Fabrikation der nichttrübenden ätherischen Essenzen u. Extrakte.** Von H. Popper. Zweite Aufl. Mit 16 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 3.60 = *M* 3.25. Gebdn. *K* 4.50 = *M* 4.05.

168 **Das Photographieren.** Ein Ratgeber für Amateure u. Fachphotographen. Von J. F. Schmid. Zweite Aufl. von R. Herget. Mit 123 Abb., 6 Tabellen u. einer Farbendruck-Beilage. 31 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

169 **Öl- u. Buchdruckfarben.** Das Reinigen u. Bleichen des Leinöles, Nachweisung der Verfälschungen desf., ferner die Fabrikation der Leinölfirnisse, der Öl- u. Firnisfarben. Von L. E. Andés. Mit 56 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

170 **Chemie für Gewerbetreibende.** Darstell. d. Grundlehren d. chem. Wissenschaft u. deren Anwendung in den Gewerben. Von Dr. F. Rottner. Mit 70 Abb. 33 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

171 **Theoretisch-praktisches Handbuch der Gas-Installation.** Von D. Coglievina. Mit 70 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

172 **Die Fabrikation u. Raffinierung des Glases.** Von W. Mertens. Mit 36 Abb. 27 Bog. Geh. 6 *K* = *M* 5.40. Gebdn. *K* 6.90 = *M* 6.20.

173 **Die internationale Wurst- u. Fleischwaren-Fabrikation.** Von R. Merges. Zweite Aufl. bearb. von G. Wenger. Mit 29 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

174 **Die natürlichen Gesteine,** ihre chem.-mineral. Zusammensetzung, Gewinnung, Prüfung, Bearbeit. u. Konservierung. Von R. Krüger. I. Bd. Mit 7 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

175 **Die natürlichen Gesteine.** Von R. Krüger. II. Bd. Mit 109 Abb. 20 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

176 **Das Buch des Konditors** od. Anleit. zur Erzeugung der verschiedensten Artikel aus dem Konditoreifache. Von F. Urban. Mit 37 Taf. 30 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

177 **Die Blumenbinderei in ihrem ganzen Umfange.** Herstellung sämtl. Bindereiartikel u. Dekorationen. Von W. Braunsdorf. Mit 61 Abb. 20 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

178 **Chemische Präparatenkunde.** Handbuch der Darstell. u. Gewinnung der am häufigsten vorkommenden chem. Körper. Von Dr. Th. Koller. Mit 20 Abb. 25 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

179 **Das Gesamtgebiet der Vergolderei.** Umfassend sämtl. Kirchenarbeiten, sowie die Herstellung von Dekorationsgegenständen aus Holz, Steinpappe und Gußmasse. Fabrikation u. Verarbeitung der Leisten. Von O. Rentzsch. Zweite Aufl. Mit 75 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

180 **Praktischer Unterricht in der Putzfedernfärberei,** Lappenfärberei mit Küpenführung usw. Von L. Lau. 12 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

181 **Taschenbuch bestbewährter Vorschriften für die gangbarsten Handverkaufsartikel der Apotheken u. Drogenhandlungen.** Von Ph. Mr. A. Vomacka. Dritte Aufl. 9 Bog. Geh. *K* 1.60 = *M* 1.50. Gebdn. *K* 2.50 = *M* 2.30.

182 **Die Herstellung künstlicher Blumen u. Pflanzen aus Stoff u. Papier.** I. Bd. Herstell. von Laub-, Blumen- u. Kelchblättern usw. Von W. Braunsdorf. Mit 110 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

183 **Die Herstellung künstlicher Blumen u. Pflanzen aus Stoff u. Papier.** II. Bd. Herstell. künstl. Blumen, Gräser, Palmen, Farrenkräuter, Blattpflanzen u. Früchte. Von W. Braunsdorf. Mit 50 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

184 Die Praxis der Anilin-Färberei u. -Druckerei auf Baumwoll-Waren. [illegible] färberei, das Anilinschwarz u. andere Farben. Von [illegible]. [illegible] 13 Abb. 46 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.[illegible] *M* 6.[illegible]

185 Die Untersuchung von Feuerungs-Anlagen. Anleit. zur Anstellung von [illegible] versu[illegible] Jüptner v. Jonstorff. Mit [illegible] Abb. [illegible] Bog. [illegible] *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

186 Die Kognak- u. Weinsprit-Fabrikation, sowie die Trester- u. [illegible] Brennerei. Von A. dal Piaz. Mit 37 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 3.[illegible] [illegible] *M.* Geb[illegible] *K* 4.20 = *M* 3.80.

187 Das Sandstrahl-Gebläse im Dienste der Glasfabrikation. Mattieren u. [illegible] zieren der Hohl- u. Tafelgläser mittels des Sandstrahles. Von [illegible] Mit 27 Abb. 7 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M.* Gebdn. *K* 3.10 [illegible] *M* 2.80.

188 Die Steingutfabrikation. Von G. Steinbrecht. Mit [illegible] Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

189 Die Fabrikat. d. Leuchtgase. Über Stein- u. Braunkohlen-, Torf-, [illegible] Öl-, Petroleum-, Schiefer-, Wasser- u. karbonisierte Leuchtgase. Von [illegible] Thenius. Mit 155 Abb. 41 Bog. Geh. *K* 8.80 [illegible] *M.* Gebdn. *K* 9.[illegible] *M* [illegible]

190 Anleitung zur Bestimmung des wirksamen Gerbstoffgehaltes in den [illegible] gerbstoffen. Von R. Scherk. 7 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M.* Gebdn. *K* 3.1[illegible] *M* [illegible]

191 Die Farben zur Dekoration von Steingut, Fayence u. Majolika. [illegible] suren auf Hartsteingut, Fayence u. auf ordinärem Steingut, [illegible] Von C. B. Swoboda. 9 Bog. Geh. *K* 3.30 [illegible] 3 *M.* Gebdn. *K* 4.[illegible] *M* [illegible]

192 Das Ganze der Kürschnerei. Lehrbuch alles Wissenswerten über [illegible] Zurichterei, Färberei u. Verarbeit. der Pelzfelle. Von P. [illegible] Zweite Auflage bearbeitet von A. Tuma. Mit 82 Abb. [illegible] Bog. [illegible] *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

193 Die Champagner-Fabrikation u. Erzeugung imprägnierter Schaumweine. Von A. dal Piaz. Mit 63 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 [illegible] 4 *M.* Gebdn. *K* [illegible] M. 4.80.

194 Die Negativ-Retusche nach Kunst- u. Naturgesetzen. Mit besond. Berücksicht. d. Operation (Beleucht., Entwickl., Exposition). Von H. Arnold. Mit [illegible] Abb. 34 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 [illegible] *M* 6.80.

195 Die Vervielfältigungs- u. Kopier-Verfahren nebst den dazugehörigen Apparaten u. Utensilien. Von Dr. Th. Koller. Mit [illegible] Abb. 16 Bog. Geh. *K* [illegible] = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

196 Die Kunst der Glasmasse-Verarbeitung. Herstell. aller Glasgegenstände, [illegible] Skizzierung der wichtigsten Stadien der Gläser bei ihrer Erzeugung. Von [illegible] Fischer. Mit 277 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* [illegible] *M* 4.[illegible]

197 Die Kattun-Druckerei. Handbuch d. Bleicherei, Färberei, Druckerei u. Appretur der Baumwollgewebe. Von B. F. Wharton u. F. H. Sorhlet. Mit [illegible] gedruckten Kattunproben, 39 Abb. 24 Bog. Geh. 8 *K* [illegible] *M* 7.20. Gebdn. *K* [illegible] *M* [illegible]

198 Die Herstellung künstlicher Blumen aus Blech, Wolle, Band, Wachs, [illegible] Federn, Chenille, Haaren u. and. Stoffen. Von W. Braunsdorf. Mit 30 Abb. 10 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 [illegible] *M* 3.80.

199 Praktischer Unterricht in der Wollenfärberei. Wäscherei, Karbonisierung, Alizarin-, Holz-, Säure-, Anilin- u. Waidküpen-Färberei für lose Wolle usw. Von L. Lau u. A. Hampe. 11 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* [illegible] *M* [illegible]

200 Die Fabrikation der Stiefelwichse u. der Leder-Konservierungsmittel. Von L. E. Andés. Zweite Aufl. Mit 22 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 4.40 [illegible] 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

201 Fabrikation, Berechnung u. Visieren der Fässer, Bottiche u. and. Gefäße. Von O. Voigt. Mit 104 Abb. 22 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 [illegible] *M* 6.80.

202 Die Technik der Bildhauerei od. Theoret.-prakt. Anleit. z. Hervorbringung plast. Kunstwerke. Von C. Uhlenhuth. Mit 33 Abb. 11 Bog. Geh. *K* 2.70 = *M* 2.50. Gebdn. *K* 3.60 = *M* 3.30.

203 Das Gesamtgebiet der Photokeramik od. sämtl. photogr. Verfahren z. prakt. Darstell. keramischer Dekorationen auf Porzellan usw. Von K. Kißling. Mit 12 Abb. 8 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M.* Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

04 **Die Fabrikation des Rübenzuckers.** Darstell. von Roh- u. Konsumzucker, Raffinade u. Kandis. Von Dr. E. Stehdn. Mit 90 Abb. 22 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

05 **Vegetabilische u. Mineral-Maschinenöle** (Schmiermittel), deren Fabrikation, Raffinierung, Entsäuerung, Eigensch. u. Verwend. Von L. E. Andés. Mit 61 Abb. 26 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

06 **Die Untersuchung des Zuckers u. zuckerhaltiger Stoffe,** sowie der Hilfsmaterialien d. Zuckerindustrie. Von Dr. E. Stehdn. Mit 93 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

07 **Die Technik der Verbandstoff-Fabrikation.** Herstell. u. Fabrikation d. Verbandstoffe, sowie der Antiseptika u. Desinfektionsmittel. Von Dr. Th. Koller. Mit 17 Abb. 25 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

08 **Das Konservieren der Nahrungs- u. Genußmittel.** Fabrikation von Fleisch-, Fisch-, Gemüse-, Obst- usw. Konserven. Von L. E. Andés. Mit 39 Abb. 29 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

09 **Das Konservieren v. Tierbälgen** (Ausstopfen v. Tieren), v. Pflanzen, Natur- u. Kunstprodukten mit Ausschluß der Nahrungs- u. Genußmittel. Von L. E. Andés. Mit 44 Abb. 21 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

10 **Die Müllerei.** Ein Handbuch des Mühlenbetriebes. Von R. Thaler. Mit 17 Taf. (167 Abb.). 30 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

11 **Die Obstweinbereitung nebst Obst- u. Beeren-Branntweinbrennerei.** Von A. dal Piaz. Mit 51 Abb. 23 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

12 **Das Konservieren des Holzes.** Von L. E. Andés. Mit 54 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

13 **Die Walkecht-Färberei** der ungesponnenen Baumwolle. Von E. Herzinger. Mit 2 Abb. 6 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

14 **Das Raffinieren des Weinsteines u. die Darstellung der Weinsteinsäure.** Mit Angabe der Prüfungsmethoden der Rohweinsteine usw. Von Dr. H. C. Stiefel. Mit 8 Abb. 7 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

15 **Grundriß der Tonwaren-Industrie oder Keramik.** Von K. B. Swoboda. Mit 36 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

16 **Die Brotbereitung.** Die Theorie des Bäckergewerbes, Beschreib. d. Rohmaterials usw. Von Dr. W. Bersch. Mit 102 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

17 **Milch u. Molkereiprodukte.** Handb. d. Molkereibetriebes. Von F. Baumeister. Mit 143 Abb. u. 10 Tab. 25 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

18 **Die lichtempfindl. Papiere d. Photographie.** Leitf. f. Photogr. Von Dr. H. C. Stiefel. Mit 21 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

19 **Die Imprägnierungs-Technik.** Darstell. aller fäulniswiderstehenden, wasserdichten u. feuersicheren Stoffe. Von Dr. Th. Koller. Mit 45 Abb. 30 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

20 **Gummi arabicum u. dessen Surrogate in festem u. flüssigem Zustande.** Von L. E. Andés. Mit 42 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

21 **Thomasschlacke u. natürliche Phosphate.** Gewinnung u. Eigensch., Verarbeit. für Düngungszwecke u. Anwendung in der Landwirtschaft. Von A. Wiesner. Mit 28 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

22 **Feuersicher-, Geruchlos- u. Wasserdichtmachen** aller Materialien, die zu techn. u. sonst. Zwecken verwendet werden. Mit Anh.: Die Fabr. d. Linoleums. Von L. E. Andés. Mit 44 Abb. 20 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

23 **Papier-Spezialitäten.** Herstell. von den verschied. Zwecken dienenden Papierfabrikaten. Von L. E. Andés. Mit 48 Abb. 20 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

24 **Die Cyan-Verbindungen.** Darstell. v. Cyankalium, Blutlaugensalz, Berliner- u. Turnbullblau u. and. techn. wicht. Cyanverbind., deren Anwend. Von Dr. F. Feuerbach. Mit 25 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

225 **Vegetabilische Fette u. Öle,** ihre prakt. Darstell., [illegible] schiedensten Zwecken. Von L. E. Andés. Mit [illegible] 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

226 **Die Kälte-Industrie.** Verwert. d. Kälte i. d. Technik [illegible] Koller. Mit 55 Abb. 29 Bog. Geh. K 6.60 [illegible]

227 **Handbuch der Maß-Analyse.** Umfassend das ges. [illegible] Dr. W. Bersch. Mit 69 Abb. 36 Bog. Geh. [illegible]

228 **Animalische Fette u. Öle,** ihre prakt. Darstell., [illegible] verschiedensten Zwecken. Von L. E. Andés. [illegible] = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

229/230 **Handbuch der Farben-Fabrikation.** Von [illegible] Mit 162 Abb. 73 Bog. Geh. 15 K = M 13.50. [illegible]

231 **Die Chemie u. Technik im Fleischergewerbe.** [illegible] 12 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M [illegible]

232 **Die Verarbeitung des Strohes** zu Geflechten [illegible] Andés. Mit 107 Abb. 20 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. [illegible]

233 **Die Torf-Industrie.** Handbuch d. Gewinnung, [illegible] schied. Produkte aus Torf. Von Dr. Th. Koller. [illegible] K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

234 **Der Eisenrost,** seine Bildung, Gefahren u. [illegible] sichtigung d. Verwend. d. Eisens als Bau- u. [illegible] L. E. Andés. Mit 62 Abb. 21 Bog. Geh. K [illegible]

235 **Die technische Verwertung von tierischen Kadavern, Kadaverteilen, Schlachtabfällen** usw. Von Dr. H. Haefcke. Mit [illegible] Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

236 **Die Kunst des Färbens u. Beizens** v. Marmor, [illegible] Horn u. Elfenbein u. das Färben u. Imitieren [illegible] V. H. Soxhlet. 17 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. [illegible]

237 **Die Dampfwäscherei.** Ihre Einricht. u. der Betrieb [illegible] Mit 28 Abb. 12 Bog. Geh. K 2.40 = M 2.25. Gebdn. [illegible]

238 **Die vegetabilischen Faserstoffe.** Hilfs- u. Handbuch [illegible] ler. Mit 21 Abb. 15 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. [illegible]

239 **Die Fabrikation der Papiermaché- u. Papierstoff-Waren** [illegible] Mit 125 Abb. 25 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. [illegible]

240 **Die Herstellung großer Glaskörper bis zu den neuesten Fortschritten.** [illegible] R. Wetzel. Mit 104 Abb. 13 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. [illegible]

241 **Der rationelle Betrieb der Essig-Fabrikation** u. [illegible] Bersch. Mit 68 Abb. 22 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. [illegible]

242 **Die Fabrikation von Stärkezucker, Dextrin, Maltosepräparaten, Zuckercouleur u. Invertzucker.** Von Dr. W. Bersch. Mit [illegible] 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

243 **Das Gasglühlicht. Die Fabrikation der Glühnetze** [illegible] Castellani. Mit 32 Abb. 9 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. [illegible]

244 **Die Bearbeitung von Glaskörpern bis zu den neuesten Fortschritten.** Von [illegible] Wetzel. Mit 155 Abb. 17 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. [illegible]

245 **Städtische u. Fabriksabwässer.** Ihre Natur, Schädlichkeit [illegible] Haefcke. Mit 80 Abb. 32 Bog. Geh. K 8.80 = 8 M. [illegible]

246 **Der praktische Destillateur u. Spirituosenfabrikant.** Von [illegible] 67 Abb. 19 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K [illegible]

247 **Der Gips u. seine Verwendung.** Von M. Pedrotti. [illegible] Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

248 **Der Formaldehyd.** Seine Darstell. u. Eigensch., seine Anwend. in der Technik u. Medizin. Von Dr. L. Vanino u. Dr. E. Seitter. [illegible] Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

9 **Die Fabrikation des Feldspat-Porzellans.** Von H. Grimm. Mit 69 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

0 **Die Serum-, Bakterientoxin- u. Organ-Präparate.** Darstellung, Wirkungsweise u. Anwendung. Von Dr. pharm. M. v. Waldheim. 28 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

1 **Die keramische Praxis.** Erzeugung keramischer Produkte. Von J. W. Schamberger. Mit 39 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

2 **Die Technik der Kosmetik.** Handbuch der Fabrikation, Verwertung u. Prüfung. Von Dr. Th. Koller. 20 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M.* Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

3 **Die animalischen Faserstoffe.** Von M. Bottler. Mit 16 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

4 **Die organischen Farbstoffe** tierischen u. pflanzl. Urspr. u. deren Anwend. Von A. Berghof. Mit 50 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

5 **Blattmetalle, Bronzen u. Metallpapiere,** deren Herstellung u. Anwendung. Von L. E. Andés. Mit 50 Abb. 22 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M.* Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

6 **Die Cyankalium-Laugung von Golderzen.** Frei bearb. von E. Victor. Mit Titelbild, 14 Taf., 15 Abb. 15 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M.* Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

7 **Die Kunststeine.** Darstell. aller Arten künstl. Steinmassen. Von S. Lehner. Zweite Aufl. Mit 72 Abb. 26 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Geb. *K* 7.50 = *M* 6.80.

8 **Der Aluminiumdruck.** (Algraphie.) Einricht. u. Ausüb. i. d. lith. Praxis. Von K. Weilandt. Mit 12 Abb. 6 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M.* Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

9 **Das Gas u. seine moderne Anwendung.** Von P. Frenzel. Mit 179 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

0 **Die Konservierung von Traubenmost, Fruchtsäften u. die Herstellung alkoholfreier Getränke.** Von A. dal Piaz. Mit 63 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

1 **Die Patina.** Ihre Bild. auf Kupfer u. dessen Legier. Von Dr. L. Vanino u. Dr. E. Seitter. 6 Bog. Geh. 2 *K* = *M* 1.80. Gebdn. *K* 2.90 = *M* 2.60.

2 **Das Studium der Chemie.** Von A. Toepper. 7 Bog. Geh. *K* 1.60 = *M* 1.50. Gebdn. *K* 2.50 = *M* 2.30.

3 **Isoliermaterialien u. Wärme-(Kälte-)Schutzmassen.** Von E. Feltone. Mit 38 Abb. 22 Bog. Geh. 5 *K* = *M* 4.50. Gebdn. *K* 5.90 = *M* 5.30.

4 **Die Fabrikation d. Trikotwaren,** Strumpfwaren u. deren Kalkulation. Von W. Hesser. Mit 220 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M.* Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

5 **Die praktische Ledererzeugung.** Von R. Burckhardt. Mit 32 Abb. 11 Bog. Geh. 3 *K* = *M* 2.70. Gebdn. *K* 3.90 = *M* 3.50.

6 **Die Holzbiegerei** u. die Herstellung der Möbel aus gebogenem Holz. Von L. E. Andés. Mit 117 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

7 **Die künstliche Kühlung.** Isolation gegen Feuchtigk. u. gegen Elektrizität. Von A. Forstner. Mit 20 Abb. 18 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

8 **Die Handelspflanzen Deutschlands.** Ihre Verbreitung, wirtschaftliche Bedeutung u. technische Verwendung. Von Dr. F. W. Neger. Mit 20 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

9 **Zellulose, Zelluloseprodukte u. Kautschuksurrogate.** Bereit. v. Zellulose, Pergamentzellulose, d. Gewinnung v. Zucker, Alkohol usw. Von Dr. J. Bersch. Mit 41 Abb. 27 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

0 **Anleitung zur Ausführung textil-chemischer Untersuchungen.** Von Dr. A. Müller. Mit 20 Abb. 13 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M.* Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

1 **Praktisches Rezeptbuch für die gesamte Lack- u. Farben-Industrie.** Von L. E. Andés. 30 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

2 **Prakt. Rezeptbuch f. d. gesamte Fett-, Öl-, Seifen- u. Schmiermittel-Industrie.** Von L. E. Andés. 29 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M.* Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

3 **Wie eine moderne Teerdestillation mit Dachpappenfabrik eingerichtet sein muß.** Von W. Peterson-Ktnberg. Mit 77 Abb. u. 1 Taf. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M.* Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

274 **Die Praxis u. Betriebskontrolle der Schwefelsäure-Fabr.** Von Dr. S. Mierzinski. Mit 19 Abb. 18 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

275 **Bleistifte, Farbstifte, farbige Kreiden u. Pastellstifte,** Aquarellfarben, Tusche u. ihre Herstell. nach bewährten Verfahren. Von A. Buchwald. Mit 113 Abb. 20 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

276 **Die Industrie der verdichteten u. verflüssigten Gase.** Von Dr. E. Luhmann. Mit 70 Abb. 22 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

277 **Unsere Lebensmittel.** Anleit. zur Kenntnis d. wichtigsten Nahrungs- u. Genußmittel. Von Dr. A. Hasterlik. Mit 3 Abb. 28 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

278 **Die analytischen Reaktionen der technisch wichtigen Elemente.** Mit Anhang: Aufsuchung u. Trennung d. Elemente. Von Dr. A. Kust. Mit 19 Abb. 11 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

279 **Die Chrombeizen.** Ihre Eigenschaften u. Verwendung. Von W. Hallerbach. 9 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

280 **Die technische Verwertung des Torfes** u. s. Destillations-Produkte. Von Dr. G. Thenius. Mit 78 Abb. 30 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

281 **Die Destillation der Harze,** die Resinatlacke, Resinatfarben, die Kohlefarben u. Farben für Schreibmaschinen. Von V. Schweizer. Mit 68 Abb. 23 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

282 **Die Malerfarben u. Malmittel.** Darstell. d. Eigensch. aller vork. Farben. Von Dr. F. Bersch. Mit 4 Abb. 24 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

283 **Die Harzprodukte.** Gewinnung u. Verarbeitung d. Rohterpentine. Von L. E. Andés. Mit 67 Abb. 28 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

284 **Die mechanischen Vorrichtungen der chemisch-technischen Betriebe.** Von F. Weigand. Mit 220 Abb. 28 Bog. Geh. K 8.80 = 8 M. Gebdn. K 9.70 = M 8.80.

285 **Die Industrie der alkoholfreien Getränke.** Von Dr. E. Luhmann. Mit 87 Abb. 26 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

286 **Die farbigen, bunten u. verzierten Gläser.** Von P. Randau. Mit 17 Abb. 24 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

287 **Handbuch der Spezialitäten-Industrie.** Von Dr. Th. Koller. Mit 8 Abb. 26 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

288 **Das Kasein.** Von R. Scherer. Mit 11 Abb. 14 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

289 **Klärung u. Filtration alkoholhaltiger Flüssigkeiten.** Von Prof. M. Bottler. Mit 25 Abb. 15 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

290 **Die Meeresprodukte.** Von H. Vittorin. Mit 57 Abb. 31 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

291 **Die Untersuchung u. Beurteilung des Bieres.** Von J. Kraeger. Mit 30 Abb. 11 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

292 **Die moderne Gravierkunst.** Geschichte u. Technik des Gravierens. Von C. F. Stahl. Mit 55 Abb. 20 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

293 **Die Schmelzung der Hohl-, Schliff-, Preß-, Tafel- u. Flaschengläser** mit ihren verschiedenen Rohmaterialien, Sätzen u. Kosten. Von H. Schnurpfeil. 16 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

294 **Die Asphalt-Industrie.** Von F. Lindenberg. Mit 46 Abb. 22 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

295 **Schreib-, Kopier- u. andere Tinten.** Handbuch der Tintenfabrikation. Von L. E. Andés. Mit 8 Abb. 17 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

296 **Die Knopffabrikation.** Von W. Lutter. Mit 68 Abb. 18 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

297 **Kaffee, Kaffeekonserven u. Kaffeesurrogate.** Von E. Franke. Mit 32 Abb. 16 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

298 **Technik der Dekorierung keramischer Waren.** Von R. Hainbach. Mit 22 Abb. 22 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

299 Chemisch-technische Rezepte u. Notizen für die Zahnpraxis. Von A. Sedlacek. Dritte Aufl. 30 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

300 Die künstlichen Fußboden- u. Wändebeläge. Von R. Scherer. Mit 46 Abb. 24 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

301 Kokosbutter u. andere Kunstspeisefette. Von L. E. Andés. Mit 37 Abb. 17 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

302 Chemie der gesamten Ölindustrie. Von F. A. Roßmäßler. Mit 9 Abb. 10 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

303 Erdwachs (Zeresin), Paraffin u. Montanwachs. Von R. Gregorius. Mit 32 Abb. 20 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

304 Das Färben des Holzes durch Imprägnierung. Von J. Pfister jun. Mit 11 Abb. 6 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

305 Das Natriumsuperoxyd. Von Dr. L. Vanino. Mit 6 Abb. 7 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

306 Der Zieglermeister in Theorie u. Praxis. Von J. v. Bük. Mit 60 Abb. 18 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

307 Das Messingwerk. Von Dr. G. Gurnik. Mit 14 Abb. 6 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

308 Zelluloid und seine Verarbeitung. Von L. E. Andés. Mit 69 Abb. 26 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

309 Toxikologie oder die Lehre von den Giften. Von F. A. Roßmäßler. 11 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

310 Der Magnesit. Von R. Scherer. Mit 22 Abb. 18 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

311 Die Surrogate in der Lack-, Firnis- u. Farbenfabrikation. Von L. E. Andés. Mit 25 Abb. u. 1 Taf. 25 Bog. Geh. K 6.60 = 6 M. Gebdn. K 7.50 = M 6.80.

312 Das Knallquecksilber u. ähnliche Sprengstoffe. Von Ing. chem. Dr. R. Knoll. Mit 39 Abb. u. 1 Taf. 14 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

313 Die Beseitigung des Staubes auf Straßen u. Wegen usw. Von L. E. Andés. Mit 31 Abb. 22 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

314 Der Bienenhonig u. seine Ersatzmittel. Von Dr. phil. A. Hasterlik. Mit 63 Abb. 17 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

315 Die Fabrikation der Gemüsekonserven. Von Dr. J. Ott. Mit 24 Abb. 11 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

316 Putzbaumwolle u. andere Putzmaterialien. Von F. Pollehn. Mit 44 Abb. 21 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

317 Rohholzgewinnung u. Gewerbseigenschaften des Holzes. Von E. Laris. Mit 37 Abb. 14 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

318 Die Tone. Von Dr. P. Rohland. 10 Bog. Geh. K 2.20 = 2 M. Gebdn. K 3.10 = M 2.80.

319 Limonaden u. alkoholfreie Getränke. Von H. Timm. Mit 29 Abb. 14 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

320 Wasch-, Bleich-, Blau-, Stärke- u. Glanzmittel. Von L. E. Andés. Mit 21 Abb. 24 Bog. Geh. K 5.50 = 5 M. Gebdn. K 6.40 = M 5.80.

321 Chemisches Auskunftsbuch f. Fabrikanten, Gewerbetreibende u. Landwirte. Von H. Krause. Mit 7 Abb. 19 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

322 Der Tafelsenf (Mostrich) u. die Verwert. d. Senfpflanze. Von Dr. A. Hasterlik. Mit 56 Abb. u. 3 Taf. 13 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

323 Der Graphit. Eine techn. Monographie. Von A. Haenig. Mit 29 Abb. 16 Bog. Geh. K 4.40 = 4 M. Gebdn. K 5.30 = M 4.80.

324 Die flüssigen Heizmaterialien. Von F. A. Roßmäßler. Mit 35 Abb. u. 3 Taf. 7 Bog. Geh. K 3.30 = 3 M. Gebdn. K 4.20 = M 3.80.

825 **Der Schmirgel u. seine Industrie.** Von A. Haenig. Mit 45 Abb. 9 Bog. Geh. *K* 3.30 = 3 *M*. Gebdn. *K* 4.20 = *M* 3.80.

826 **Die kaustische u. kohlensaure Verseifung in der modernen Seifenindustrie:** Die Hausseife. Von O. Kirchner. Mit 52 Abb. 12 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

827 **Die Vertilgung von Ungeziefer u. Unkraut.** Von L. E. Andés. Mit 16 Abb. 23 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

828 **Chemisch-pharmazeutische Praxis der Zahnheilkunde.** Von Dr. L. Kaufmann. Mit 37 Abb. 24 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

829 **Nutzholz liefernde Holzarten.** Von E. Laris. Mit 5 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

830 **Die Herstellung der Kautschukstempel,** Signier- u. Leimmasse-Stempel, sowie der schwarzen u. bunten Stempelfarben. Von C. Schnell-Koch. Mit 70 Abb. 10 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

831 **Das Generatorgas,** seine Erzeugung u. Verwendung. Von Dr. C. Rietaibl. Mit 151 Abb. 24 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

832 **Der Kesselstein,** seine Entstehung u. Verhütung. Von L. E. Andés. Mit 30 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

833 **Hefen, Schimmelpilze u. Bakterien.** Darstell. der Lebensbedingungen, Eigenschaften u. Verwendung. Von Dr. W. Bersch. Mit 53 Abb. 31 Bog. Geh. *K* 6.60 = 6 *M*. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

834 **Die feuerfeste Industrie.** Eine Darstellung der zur Verwendung kommenden Rohmaterialien und deren Bestandteile. Von P. Werner. Mit 46 Abb. 14 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

835 **Die Milch, ihre Untersuchung u. Verwertung.** Von F. Utz. Mit 72 Abb. 19 Bog. Geh. *K* 5.50 = 5 *M*. Gebdn. *K* 6.40 = *M* 5.80.

836 **Die Photo-Xylographie.** Herstellung von Bildern auf Buchsbaumholz für die Zwecke der Holzschneidekunst. Von C. Fleck. Mit 5 Abb. 5 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

837 **Moderne Schuhcremes und Lederputzmittel.** Von L. E. Andés. Mit 7 Abb. 16 Bog. Geh. *K* 4.40 = 4 *M*. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

838 **Die Photolithographie.** Von C. Fleck. Mit 13 Abb. 6 Bog. Geh. *K* 2.20 = 2 *M*. Gebdn. *K* 3.10 = *M* 2.80.

839 **Das Färben der Metalle.** Von F. Hartmann. Mit 14 Abb. 32 Bog. Geh. *K* 6.60 = *M* 6.—. Gebdn. *K* 7.50 = *M* 6.80.

840 **Glaserkunst, Glasmalerei** und mod. Kunstverglasung. Von C. J. Stahl. Mit 54 Abb. 17 Bog. Geh. *K* 4.40 = *M* 4.—. Gebdn. *K* 5.30 = *M* 4.80.

Die

Verwertung des Holzes

auf

chemischem Wege.

Eine Darstellung der Verfahren

zur

Gewinnung von Azeton, Essigsäure, Holzgeist, Teerölen usw.; von Oxalsäure, Zellulose, Gerb- und Farbstoff-Extrakten, ätherischen Ölen und Harzen.

Von

Dr. Josef Bersch.

Dritte, gänzlich neu bearbeitete Auflage von

Dr. Wilhelm Bersch.

Mit 76 Abbildungen.

Wien und Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.

1912.

Vorwort zur dritten Auflage.

Dieses Buch war seinerzeit eines der ersten — wenn nicht überhaupt das erste zusammenfassende Werk über die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. Mein im Jahre 1907 verstorbener Vater, Prof. Dr. Josef Bersch, hatte darin einen großen Teil seiner auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen niedergelegt und dadurch, sowie durch mehrere eigene Erfindungen und Verbesserungen, einiges zur Ausgestaltung dieses Zweiges der chemischen Technologie beigetragen. Im Jahre 1898 erschien dann die zweite, ebenfalls von meinem Vater bearbeitete Auflage, und nun obliegt mir die Pflicht, als Erbe seines literarischen Nachlasses, der von mir verfaßten dritten Bearbeitung ein Geleitwort mit auf den Weg zu geben.

Viele und einschneidende Verbesserungen sind auf dem weiten Gebiete der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege im letzten Jahrzehnt zu verzeichnen gewesen. Die Einführung neuer und die Verbesserung älterer Apparate ermöglichte eine weit gründlichere Ausnützung des Rohmateriales, die neuen Verfahren zur Aufarbeitung der Rohprodukte gestatteten die Erzielung höherer Ausbeuten und reinerer Endprodukte und so manche Erfindung, die seinerzeit als Fortschritt begrüßt wurde, hat sich in der Praxis nicht bewährt. All dies bedingte, daß die dritte Auflage auf das gründlichste neu bearbeitet und zum großen Teile umgestaltet werden mußte. Die neue, hochentwickelte Literatur über das Gebiet der Holzverwertung wurde eingehend berücksichtigt, veraltetes ausgeschieden und auch die Abbildungen wurden ergänzt und zum großen Teil erneut.

Das vorliegende Buch beschäftigt sich jedoch nicht bloß mit der Verwertung des Holzes durch trockene Destillation und der Aufarbeitung des Holzessigs und Holzteeres, sondern es enthält auch kurze Schilderungen der Darstellung der Oxalsäure, der Gerb- und Farbstoffextrakte, der Harze und der Zellulose. Daher konnte jedem dieser Themen nicht jene Ausführlichkeit zuteil werden, deren sie sich in den speziellen Handbüchern erfreuen, doch lag die bis in die kleinste Einzelheit gehende Darstellung auch nicht in der Absicht des Verfassers.

Das Buch will vor allem einen orientierenden Überblick über das ebenso große, wie wichtige Gebiet der Holzverwertung auf chemischem Wege geben, den Interessenten die vorhandenen Möglichkeiten zeigen und schließlich den Leser für das Studium der betreffenden Sonderwerke vorbereiten. Wenn es außerdem noch als Lehrbuch Nutzen stiftet, so ist seine Aufgabe vollauf erfüllt.

Die Herausgabe wurde mir durch das Entgegenkommen der Spezialfirma für Holzverkohlungsanlagen F. H. Meyer in Hannover-Hainholz ganz besonders erleichtert und ich fühle mich verpflichtet, ihr auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Dr. Wilhelm Bersch.

Inhaltsverzeichnis.

1.
Einleitung.

Während ungezählter Jahrtausende war das Holz der ızige Körper, dessen sich die Menschen zur Unterhaltung s Feuers bedienten, und den sie neben Stein zur Her- llung ihrer Wohnungen, zur Anfertigung von Geräten d Werkzeugen verwendeten. Mit der Entwicklung der ıltur wurden die Menschen mit verschiedenen Körpern be- ınt, denen gewisse Eigenschaften des Holzes in höherem rade zukommen und welche daher in manchen Fällen dem ılze gegenüber den Vorzug verdienen.

Bekanntlich hat sich in England der Gebrauch der einkohle als Brennmaterial an Stelle des Holzes schon t vielen Jahrhunderten eingebürgert und der außer- dentlich gesteigerte Bedarf nach hochwertigen Brenn- ffen, welcher durch die Einführung der Dampfmaschinen twendig wurde, brachte es mit sich, daß gegenwärtig fast allen Kulturländern die mineralische Kohle das wichtigste ennmaterial bildet und infolgedessen die Bedeutung des lzes als Brennstoff sehr vermindert wurde. Daß es gar ht möglich wäre, den Bedarf an Heizmaterial, welchen sere Fabriken, Eisenwerke, Bahnen und Dampfschiffe ver- uchen, aus dem Holzertrage unserer Forste zu decken, ist Europa schon lange sichergestellt; die Wälder Ungarns, lliziens, sowie jene von Skandinavien und Rußland rden zur Erfüllung dieses Zweckes in wenigen Jahr- nten erschöpft sein.

Selbst in einem Lande, welches erst seit verhältnis- ßig kurzer Zeit der Kultur erschlossen ist, in den Ver-

einigten Staaten von Nordamerika, machte man die Wahrnehmung, daß die gewaltigen Urwälder, welche sich vorfanden, mit überraschender Schnelligkeit ausgerodet wurden, seitdem die Dampfmaschinen in Amerika ausgedehnte Anwendung finden; die mächtigen Anthrazitlager und die Steinkohlenflötze werden daher auch in Amerika in großartigem Maßstabe ausgebeutet. Die Wälder, welche vor kaum anderthalb Jahrhunderten den größten Teil des amerikanischen Kontinentes bedeckten, sind in unserer Zeit teils ganz verschwunden, teils sehr bedeutend reduziert.

Durch die Fortschritte, welche die Eisenindustrie gemacht hat, hat auch das Holz sehr viel von seiner Bedeutung als Baumaterial verloren; während in früherer Zeit riesige Holzmassen zum Bau von Dächern, Brücken, Schiffen und verschiedenen Maschinen verwendet wurden, benützt man gegenwärtig fast ausschließlich das Eisen für diese Zwecke, weil es neben seiner bedeutenderen Festigkeit auch viel größere Dauerhaftigkeit besitzt als das Holz.

Die genannten Verhältnisse sind es, welche in den Ländern mit dichter Bevölkerung und hochentwickelter Industrie die Veranlassung dazu gaben, daß die Waldbestände stark reduziert und die Anwendung des Holzes auf jene Zwecke beschränkt wurde, für welche sich eben kein anderes Material verwenden läßt, z. B. zur Anfertigung von Brettern und anderem Werkholz. Manche europäischen Staaten vermögen selbst diesen Bedarf an Holz gar nicht mehr aus den eigenen Wäldern zu decken und müssen das von ihnen verbrauchte Werkholz aus holzreicheren Gegenden einführen.

Während so, namentlich in den westeuropäischen Ländern, fast schon Mangel an Holz eingetreten ist, obwaltet in den östlich und nördlich gelegenen Ländern das umgekehrte Verhältnis: sie besitzen meist einen großen Reichtum an Holz, der aber in vielen Fällen nur einen sehr geringen Nutzen, in sehr vielen Fällen gar keinen Nutzen abwirft. Die Ursache dieser Erscheinung wird durch die kulturellen und Bevölkerungsverhältnisse dieser Länder bedingt.

Ein großer Teil Ungarns, Siebenbürgens, Kroatiens, Galiziens und Rußlands ist gegenwärtig noch von dichten Forsten bedeckt; manche derselben können geradezu noch als Urwälder bezeichnet werden. Das noch wenig entwickelte Straßen- und Bahnnetz dieser Länder, das spärliche Vorkommen großer industrieller Anlagen, welche große Mengen von Brennstoff verbrauchen, machen einerseits den Transport des Holzes schwierig und kostspielig, anderseits aber auch das Holz infolge des geringeren Verbrauches sehr geringwertig. — Diese ungünstigen Verhältnisse bringen es mit sich, daß viele Forstkomplexe in diesen und anderen Ländern dem Besitzer absolut gar keine Rente abwerfen, weil der Preis des Holzes an den Verkaufsstellen so nieder ist, daß er nicht die Kosten des Transportes auf größere Entfernungen deckt, wobei sich überdies der Bedarf an Holz bloß auf jenes Quantum erstreckt, welches für die Zwecke der Haushaltung verbraucht wird.

Die Werte, welche infolge der ungünstigen Verhältnisse, unter welchen sich die Forstwirtschaft in Ländern mit dünner Bevölkerung und geringer Industrie befindet, alljährlich verloren gehen, betragen riesige Summen und es ist für den Besitzer solcher Forste höchst wichtig, nach Mitteln zu suchen, welche es ihm ermöglichen, aus seinem Walde dennoch einen entsprechenden Nutzen zu ziehen.

In manchen Gegenden, z. B. in gewissen, fast menschenleeren Teilen der Vereinigten Staaten von Nordamerika und Rußlands, suchte man früher das Holz dadurch zu verwerten, daß man es einfach verbrannte, um aus der Asche Kaliumkarbonat (kohlensaures Kali) als sogenannte »Pottasche« zu gewinnen. 100 Gewichtsteile Holz liefern im Durchschnitte 1 Gewichtsteil Asche oder $^3/_4$ Gewichtsteile Pottasche. In früherer Zeit war die Pottasche so ziemlich die einzige ergiebigere Quelle für jene Gewerbe, welche der Alkalien bedürfen; in der Seifenfabrikation und in der Glasfabrikation wurden bedeutende Mengen von Pottasche verwendet.

Für viele gewerbliche Zwecke, kann an Stelle des Kaliumkarbonates das Natriumkarbonat (kohlensaures Natron),

1*

Soda, angewendet werden. Da man nun gegenwärtig die Soda in großen Fabriken auf künstlichem Wege und zu sehr billigen Preisen darstellt, hat die Soda das kohlensaure Kali in den meisten Industrien völlig verdrängt und dieser Umstand hatte zur notwendigen Folge, daß der Preis der Pottasche sehr gesunken ist.

Dieser Umschwung der Verhältnisse bringt es mit sich, daß gegenwärtig die Verwertung der Forste auf Pottasche noch weniger einträglich wäre als früher. Die Gewinnung von Pottasche ist übrigens, wie leicht einzusehen, das denkbar roheste Verfahren, welches zum Zwecke der Holzverwertung in Anwendung gebracht werden kann, weil hier die gesamte organische Substanz, welche im Holze enthalten ist, vollständig verloren geht. In einem Lande, welches aber auf einer gewissen Stufe der Zivilisation steht, geht es nicht an, so große Werte aufzuopfern, um ein so geringes Erträgnis zu erzielen, wie es das Pottaschebrennen abwirft; man muß bestrebt sein, das Holz in einer Weise zu verwerten, durch welche sämtliche in ihm enthaltenen wertvollen Stoffe gewonnen werden können. Nachdem dies aber nur dort möglich ist, wo das Holz entweder in Form von Werkholz oder Brennholz verkauft werden kann, muß der Waldbesitzer, welchem dies wegen der oben angedeuteten Verhältnisse nicht möglich ist, trachten, Auskunftsmittel aufzufinden, die ihm eine einträgliche Verwertung des Holzes ermöglichen.

Eines der am häufigsten angewendeten Auskunftsmittel in dieser Beziehung ist, das Holz in Kohle umzuwandeln und diese zu verkaufen, weil die Kohle im Vergleiche mit dem Holze, aus welchem sie gewonnen wurde, ein geringes Gewicht besitzt, sich aber durch einen sehr großen Heizwert auszeichnet. Für gewisse harte Hölzer, welche ihren physikalischen Eigenschaften nach weniger zur Verwendung als Werkholz geeignet erscheinen, ist in manchen Gegenden die Umwandlung in Kohle noch das einzige Mittel, um sie überhaupt verwerten zu können.

In manchen Ländern, z. B. in gewissen Teilen Steiermarks, wurde früher das Verfahren der Verkohlung des

Holzes für die Zwecke der Eisengewinnung in sehr großem Maßstabe betrieben, doch muß auch dieses Verfahren als in nationalökonomischer Beziehung sehr unzweckmäßig bezeichnet werden. Man bedarf nämlich zum Niederschmelzen von Eisenerzen so hoher Temperaturen, daß eine sehr bedeutende Menge von Brennmaterial zur Gewinnung eines bestimmten Eisenquantums erforderlich ist. Weil aber die Eisenwerke jährlich viele Tausende von Zentnern Eisen produzieren und der Bedarf an Eisen fortwährend steigt, läßt sich leicht absehen, daß die Kohlenproduktion mit dem Bedarfe an Kohle nach einer gewissen Zeit nicht mehr Schritt halten könnte, oder die Eisenproduktion auf ein gewisses Maximum beschränkt bleiben müßte, welches von der Kohlenmenge abhängig wäre, die jährlich von den in einem gewissen Umkreise liegenden Forsten produziert wird.

Es mag wohl Waldbesitzer geben, welche in einem solchen Falle gerne bereit wären, des zeitweilig gesteigerten Gewinnes wegen auch solche Teile ihrer Wälder, welche sich noch nicht in schlagbarem Alter befinden, abzustocken — ein Verfahren, welches man als Raubwirtschaft bezeichnen muß und welchem glücklicherweise in den meisten Ländern durch die Forstgesetzgebung ein Ziel gesetzt wird.

Das unter Zuhilfenahme von Holzkohle erblasene Eisen zeichnet sich dem mittels Koks gewonnenen gegenüber durch gewisse Eigenschaften vorteilhaft aus, welche namentlich durch die Abwesenheit von Schwefel und Phosphor in dem Brennmateriale bedingt werden; dank der Fortschritte, welche die metallurgische Chemie gemacht hat, ist es aber auch möglich geworden, unter Anwendung von Koks ein Eisen zu gewinnen, welches an Reinheit jenem, welches mittels Holzkohlen erzielt wird, völlig gleichkommt. Weil sich in jenen Ländern, in welchen Eisen gewonnen wird, auch Steinkohle leicht beschaffen läßt, so wird durch diesen Umstand der Wert der Holzkohle vermindert, weshalb der Gewinn, welchen die Verwertung des Holzes in Form von Holzkohle mit sich bringt, sehr gering ist. Bedenkt man überdies, daß von den 80% wertvoller Bestandteile, welche

im Holze im Durchschnitte enthalten sind, bei der Umwandlung des Holzes in Kohle nur 20 bis 25% gewonnen werden, so kann man die Verarbeitung des Holzes auf Kohle gewiß nur als einen Notbehelf bezeichnen, dessen man sich eben bedient, um das Holz überhaupt verwerten zu können.

Es ist bekannt, daß sich beim Kohlebrennen aus dem Holze sehr große Mengen flüchtiger Produkte entwickeln, welche in Form von Dämpfen und Gasen entweichen und die Umgebung der Kohlenstätte mit einem eigentümlichen Geruche erfüllen. Wir werden uns in einem späteren Teile dieses Werkes eingehend mit diesen Stoffen zu beschäftigen haben und wollen hier nur darauf hinweisen, daß in sehr vielen Fällen das rationellste und einträglichste Verfahren der Holzverwertung darin besteht, das Holz unter gewissen Umständen der Verkohlung zu unterwerfen und die sich hierbei entwickelnden Produkte aufzufangen. Manche dieser Produkte, z. B. der Holzteer, sind schon im rohem Zustande, d. h. so wie sie sich unmittelbar bei der Verkohlung des Holzes ergeben, gut verwertbar, während andere, wie z. B. der Holzessig, einer weiteren Bearbeitung unterworfen werden müssen, dann aber sehr wertvolle Stoffe (reine Essigsäure, Azeton, Methylalkohol) liefern. Weil bekanntlich der Wert eines Stoffes um so größer wird, je mehr Arbeit man darauf verwendet, wird auch der Wert des Holzes durch das Verfahren, von welchem wir sprechen, sehr beträchtlich gesteigert, und zwar in solcher Weise, daß das Erträgnis das jeder anderen Art der Holzverwertung übertrifft. Dies gilt namentlich für solche Holzarten, welche sich infolge ihrer besonderen Eigenschaften nicht zur Darstellung von Zellulose oder Holzschliff eignen.

Weil es bei der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege nur auf die Substanz, aber nicht immer auf die Form ankommt, in welcher diese gegeben ist, läßt sich nicht nur Stammholz in der angegebenen Weise verarbeiten, sondern jede Art von Holzabfall — dünnes Astholz, Schälholz, Späne, Sägemehl — kann in gleicher Weise verwertet

werden; der Unterschied in dem Ergebnisse liegt nur darin, daß man bei Verarbeitung von Holzabfällen ausschließlich Kohlenklein, keine Stückkohle erhält. Wie wir an späterem Orte nachweisen werden, nimmt dieser Umstand auf die Rentabilität des ganzen Verfahrens sehr wenig Einfluß, weil das Schwergewicht in der Verwertung der flüchtigen Produkte liegt.

Das Holz besteht in chemischer Beziehung zum größten Teile aus jener Substanz, welche man Zellulose oder Zellstoff benannt hat; in sehr reinem Zustande sehen wir diese Substanz in der Baumwolle vor uns; weißes Papier besteht ebenfalls aus ziemlich reiner Zellulose. Das Papier wurde früher ausschließlich aus den Fetzen abgenützter Leinwand dargestellt (Lumpenpapier); seitdem der Verbrauch des Papieres in so außerordentlicher Weise zugenommen hat, reichte das in Form alter Leinwand zur Verfügung stehende Rohmateriale nicht mehr hin, den Bedarf an Rohstoff für die Papierfabrikation zu decken, und man mußte bemüht sein, Ersatzstoffe für die Leinwand zu finden.

Man glaubte diesen Ersatzstoff in der Zellulose gefunden zu haben, welche in den Halmen der Gräser enthalten ist; vergleichende Versuche zeigten aber, daß das Holz ein weit besseres Material abgibt, als das Stroh. Den Bemühungen der Chemiker ist es endlich gelungen, Verfahren aufzufinden, nach welchen sich das Holz in eine Substanz umwandeln läßt, welche zur Papierfabrikation geeignet ist; heute wird »Holzzellulose« schon in sehr ausgedehntem Maßstabe dargestellt und hierdurch wurde wieder ein neuer Weg zur Verwertung gewisser Holzgattungen auf chemischem Wege gegeben.

Durch Einwirkung von Säuren auf Holz unter bestimmten Bedingungen läßt sich ein Teil der Zellulose in gärungsfähigen Zucker überführen, der gewöhnlichen Alkohol (Äthylalkohol) gibt. Zahlreiche Patente wurden zur Darstellung von Alkohol aus Holz genommen — doch kein einziges hat bisher die darin gesetzten Hoffnungen zu erfüllen vermocht. Der Grund liegt darin, weil immer nur

ein geringer Teil bei der Gärung Alkohol liefernden Zuckers entsteht, während die Fehlingsche Lösung reduzierenden Stoffe zum großen Teile aus Kohlenstoffverbindungen mit nur 5 Atomen Kohlenstoff bestehen, die nicht gärungsfähig sind. Es ist daher nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse wohl kaum anzunehmen, daß Holz jemals in größerem Umfange zur Darstellung von Äthylalkohol wird herangezogen werden können. Kleine Mengen Alkohol lassen sich ja aus Holz, beziehungsweise Zellulose darstellen, doch sind die Kosten dieser Verfahren viel zu groß und die Ausbeuten zu gering, um mit der Darstellung von Alkohol aus stärkehaltigen Stoffen in Konkurrenz zu treten.

Um die Reihe der Verwertungen, welchen man das Holz auf chemischem Wege zuführen kann, zu vervollständigen, erwähnen wir hier noch, daß das Holz auch das Material abgibt, aus welchem man gegenwärtig den Gesamtbedarf an Oxalsäure darstellt, und schon aus dieser kurzen Darlegung ergibt sich, daß das Holz, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, ein Körper ist, dessen Bedeutung für die Industrie so enorm ist, daß es hierin von keinem zweiten Produkte des Pflanzenreiches erreicht wird.

Schließlich sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich zur Verwertung durch Destillation nicht nur Scheitholz, sondern auch Holzabfälle, wie die sogenannten Schwarten und Latten, vortrefflich eignen. Ebenso kann man gewisse, fast wertlose Abfälle anderer Industrien, wie die Rückstände der Ölgewinnung aus den Oliven, die extrahierten Palmkerne, die Schalen der Kaffeefrucht usf. der trockenen Destillation unterwerfen und ebenfalls — weil sie eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, wie das Holz — Essigsäure und Methylalkohol daraus herstellen.

Wir haben bei der vorhergehenden Darlegung ausschließlich die Verwertung der »Holzsubstanz«, wie sie in jedem Holze enthalten ist, im Auge gehabt; bekanntlich unterscheiden sich aber die verschiedenen Baumarten nicht

nur in bezug auf ihre botanische Stellung voneinander, sondern auch sehr wesentlich in bezug auf die chemischen Verbindungen, welche entweder im Safte des Holzes gelöst oder in gewissen Partien des Holzes abgelagert sind. Wir finden als solche spezifische Bestandteile gewisser Hölzer eine große Reihe von chemischen Verbindungen, welche entweder Gerbstoffe, Farbstoffe, ätherische Öle, Harze, Bitterstoffe, Zuckerarten, Säuren oder Alkaloide sind. Die Gewinnung dieser Stoffe bildet selbstverständlich auch einen Teil der Aufgabe, welche der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege zufällt; wir können uns daher mit Rücksicht auf den Reichtum des vorliegenden Materiales, dessen vollständige Bearbeitung viele Bände füllen würde, nicht mit der Gewinnung aller hier angeführten Körper beschäftigen, sondern wollen nur einige derselben eingehender besprechen.

Der weitaus größte Teil der Farbstoffe, Harze, Bitterstoffe und Alkaloide, findet sich in Holzarten vor, welche in den Tropenländern heimisch sind und die genannten Stoffe werden entweder schon in dem Mutterlande der betreffenden Holzarten gewonnen, wie dies z. B. beim Kampher dem Kautschuk, dem Drachenblut usw. der Fall ist, oder es werden die Hölzer nach Europa gebracht und die wertvollen Stoffe aus ihnen gewonnen, wie dies mit der Mehrzahl der Farbhölzer (Blau- und Rotholz), mit der Rinde der Chinabäume (aus welcher Chinin gewonnen wird) usw. geschieht.

Bei den in Europa heimischen Holzarten kommen namentlich zwei Gruppen von Verbindungen in Betracht, die überhaupt zu jenen gehören, welche in der Pflanzenwelt weit verbreitet sind: die Gerbstoffe und die ätherischen Öle und Harze. Die Gewinnung dieser Stoffe ist einfach und kann einen sehr einträglichen Zweig der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege abgeben. Da sie in der Schilderung einer Verwertung des Holzes auf chemischem Wege, soweit diese auf die in Europa wachsenden Holzarten Bezug hat, eine wesentliche Stelle einnimmt, müssen wir die Gewinnung von Gerbstoff, ätherischem Öle und Harz

ebenfalls in den Rahmen unserer Besprechung aufnehmen.

Wenn wir die Hauptprodukte, welche sich nach verschiedenen Verfahren bei der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege gewinnen lassen, zusammenfassen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

A. Produkte, die aus dem Holze infolge der Veränderungen entstehen, welchen das Holz durch die Einwirkung von Wärme unterliegt: Holzkohle, Holzessig, Holzgeist, Holzteer, Leuchtgas.

Aus diesen Rohprodukten lassen sich gewinnen: Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Azeton, Methylalkohol, leichte und schwere Teeröle, Kreosot, Pech.

B. Produkte, welche aus dem Holze infolge Einwirkung chemischer Agentien entstehen können:

Zellulose, Oxalsäure.

C. Produkte, welche aus gewissen Holzarten oder Rinden gewonnen werden können:

Gerbstoffe, Farbstoffe, ätherische Öle, Harze.

II.

Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften des Holzes.

Die chemische Zusammensetzung des Holzes.

Das Holz besteht in chemischer Beziehung aus einer größeren Anzahl von Körpern, deren Beschaffenheit und Menge von der Art der betreffenden Pflanze, sowie von ihrem Alter abhängt. Als allgemeine, jeder Holzgattung zukommende Bestandteile des Holzes sind zu bezeichnen: die Holzfaser und der Saft, welch letzterer wieder aus Wasser und gewissen in diesem gelösten organischen und anorganischen Stoffen besteht.

Die Holzfaser.

Die Holzfaser bildet in Form von Zellen und Gefäßen den eigentlichen Körper der Holzgewächse und vieler Früchte, erscheint aber in sehr mannigfaltigen Formen, je nach der Größe der Zellen, dem Alter und der Wandstärke derselben. Das lockerste, weichste Holz besteht ebenso aus Holzsubstanz, wie die steinartige Schale gewisser Früchte (Elfenbeinnüsse, Steinnüsse); in ersterem sind die Zellen groß und dünnwandig, letztere lassen unter dem Mikroskope sehr kleine und dabei dickwandige Zellen erkennen.

Ihrer Form nach besteht die Holzfaser aus sehr langgestreckten Zellen — Gefäßen, welche miteinander zu Bündeln verwachsen sind und deren Wände mannigfach verdickt und gestreift erscheinen. Je mehr sich die Wände der Gefäße verdicken und je enger sie aneinanderliegen, desto dichter erscheint das Holz. Obwohl das Ansehen der Holzfasern von Pflanzen einer und derselben Art unter dem Mikroskope bei den verschiedenen Spezies große Ähnlichkeit zeigt, besitzt dennoch die Holzfaser der einzelnen Spezies meistens genug charakteristische Merkmale, um dem in mikroskopischen Arbeiten geübten Beobachter das Erkennen der ihm vorliegenden Holzgattung zu ermöglichen.

Seiner chemischen Beschaffenheit nach besteht das Holz aus Zellulose, $C_6 H_{10} O_5$, die 44·4% Kohlenstoff enthält und der darin eingelagerten, kohlenstoffreicheren »inkrustierenden Substanz«, auch Lignin oder Sklerogen genannt. Weitere Forschungen haben dann ergeben, daß neben der eigentlichen Dextrosezellulose, die beim Erhitzen mit Säuren gärungsfähigen Zucker, Dextrose, liefert und sonst verhältnismäßig widerstandsfähig ist, noch andere, ihr nahestehende Kohlehydrate vorhanden sind, die sich durch eine geringere Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Auch das Lignin ist durchaus kein einheitlicher Stoff, doch ist es bisher nicht gelungen, einen genauen Einblick in seine Einzelbestandteile zu erlangen. Wohl gelang es, einen aromatischen Aldehyd, das Hadromal nachzuweisen, der vermutlich die Ursache bestimmter Farben-

reaktionen des Holzes ist. Ferner ist die Annahme zulässig, daß die Ligninstoffe mit den Zellulosen zu ätherartigen Verbindungen, den Lignozellulosen, verbunden sind.

Die Holzarten enthalten etwa 47 bis 62% ihrer Trockensubstanz an Zellulose und 38 bis 53% Lignin. Dieses Verhältnis ist für die durch trockene Destillation erzielbaren Ausbeuten wichtig, weil die Zellulosen keinen Methylalkohol und eine geringere Ausbeute an Essigsäure als das Lignin liefern. Das Lignin ist vielmehr jener Stoff, der bei der trockenen Destillation unter Abspaltung des wertvollen Holzgeistes zerfällt.

Die Zellulose.

Wenn wir die Zellulose als die Grundsubstanz des Holzes annehmen und sie aus dem Holze darstellen wollen, so muß das Holz, nachdem es in feines Pulver verwandelt wurde, der Reihe nach mit allen Lösungsmitteln behandelt werden, durch welche die Bestandteile der inkrustierenden Substanz in Lösung gebracht werden können, man muß das Holz mit Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien und schließlich mit einer großen Menge Wassers behandeln. Da sich Zellulose schon in sehr reiner Form in der Baumwolle, im Hollundermarke, in feiner Leinwand (Flachs) vorfindet, so gelangt man behufs der Reindarstellung von Zellulose weit leichter zum Ziele, wenn man einen dieser Körper an Stelle des Holzes verwendet.

Die ganz reine Zellulose zeigt unter dem Mikroskope die Struktur der Pflanzenteile, aus welchen sie dargestellt wurde, und die einzelnen Fasern sind farblos; in größerer Menge erscheint die Zellulose rein weiß. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich und auch in Säuren und Alkalien nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung löslich, löst sich die Zellulose in einer Lösung von Kupferoxydammoniak ohne Veränderung auf und kann aus der Lösung durch Zusatz von Säuren, Salzlösungen usw., als weiße, strukturlose Masse wieder gefällt werden.

Auf diesem Verhalten beruhen die Verfahren zur Darstellung der künstlichen Seide.

Die reine Zellulose zeigt genau dieselbe Zusammensetzung wie das Stärkemehl: $C_6 H_{10} O_5$, hat aber andere physikalische und chemische Eigenschaften. Weil das Stärkemehl jener Körper zu sein scheint, aus welchem sich in der lebenden Pflanze alle in ihr vorkommenden stickstoffreien Verbindungen bilden, so ist auch anzunehmen, daß die Zellulose ebenfalls dem Stärkemehle ihren Ursprung verdankt. Bis nun kennen wir kein Mittel, die Zellulose in Stärke überzuführen.

Gegen chemische Agentien verhält sich Zellulose in vielen Stücken der Stärke sehr ähnlich; durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie, wenn hierbei jede Erwärmung ausgeschlossen ist, vollständig aufgelöst und dann findet sehr rasch eine Umsetzung der Zellulose statt, wobei sie zuerst in einen anderen, in seinem Verhalten gegen Jod, durch welches er blau gefärbt wird, der Stärke ähnlichen Körper, den man aus diesem Grunde Amyloid genannt hat, übergeht; das Amyloid verwandelt sich rasch in Dextrin und dieses geht durch Kochen der verdünnten Flüssigkeit in gärungsfähigen Zucker über.

Wenn wir Stärkemehl auf die gleiche Weise behandeln, so verläuft die Reaktion in derselben Weise; es entsteht zuerst eine neue Modifikation der Stärke, dann Dextrin, schließlich Zucker. Es sei hier bemerkt, daß es zwar in kleinem Maßstabe möglich ist, in der angegebenen Weise aus Zellulose, beziehungsweise aus Holz, Dextrin und Zucker darzustellen, daß aber dieses Verfahren im großen Maßstabe für die Zwecke der Spiritusfabrikation nicht anwendbar ist, weil die Ausbeute an Zucker beziehungsweise Alkohol viel zu gering ist, um das Verfahren lohnend zu machen.

Durch Salzsäure wird Zellulose verändert und geht hierbei in Hydrozellulose über, deren physikalische Eigenschaften jenen der Zellulose selbst gleichen, die sich aber in ihrer Zusammensetzung von der Zellulose unterscheidet; ein Teil der Zellulose wird bei der Behandlung mit Salzsäure

immer in Zucker verwandelt. Nimmt man die Behandlung der Zellulose mit kochender Salzsäure vor, so findet teilweise Verkohlung statt.

Durch Einwirkung von Salpetersäure wird in der Zusammensetzung der Zellulose eine gewisse, von dem Konzentrationsgrade und der Dauer der Einwirkung der Säure abhängige Menge Wasserstoff durch Nitroverbindungen (NO_2) substituiert und es entstehen »Nitrozellulosen«, das sind teils Verbindungen, welche entzündet, sehr heftig explodieren (Schießbaumwolle oder Pyroxylin), teils in Alkohol und Äther leicht löslich sind und beim Verdunsten des Lösungsmittels als struktur- und farblose Masse (Kollodium) hinterbleiben.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die Zellulose und verbrennt mit heller weißer Flamme; bei Abschluß der Luft erhitzt, liefert sie dieselben Produkte, welche das Holz ergibt, wenn man es in der gleichen Weise behandelt (anfänglich Säuren aus der Reihe der sogenannten »fetten« Säuren, später Teer und Kohle). Mit Kalihydrat geschmolzen, entstehen neben den schon genannten Säuren hauptsächlich Oxalsäure und Kohlensäure.

Die Holzsubstanz.

Wenn man die Holzsubstanz nach ihrer Zusammensetzung untersucht, so ergibt sich, daß sie von jener der Zellulose abweicht; nach Schübler und Petersen käme der reinen Holzsubstanz die Zusammensetzung $C_5 H_6 O_3$ zu. Vergleicht man die prozentuelle Zusammensetzung der Zellulose mit jener der Holzfaser, so zeigt diese einen größeren Reichtum an Kohlenstoff und einen geringeren Gehalt an Sauerstoff.

	Zellulose	Holzfaser	Mittlere Zusammensetzung des Holzes
Kohlenstoff . . .	44·44	52·65	49·2
Wasserstoff . . .	6·17	5·25	6·1
Sauerstoff . . .	49·39	42·10	44·7

Die Zusammensetzung der Substanz, welche man als »Holzsubstanz« bezeichnet, ist aber (da diese ja ein Gemenge verschiedener Verbindungen ist) keineswegs unveränderlich, sondern schwankt bei verschiedenen Holzarten.

Vergleichbare Zahlen lassen sich nur erhalten, wenn man sich das Holz vollkommen asche- und wasserfrei denkt. Dann liegt der Gehalt an Kohlenstoff etwa zwischen 49·9 und 57%, der Wasserstoff schwankt von 6·0 bis 6·6%, der Stickstoff zwischen 0·9 und 1·5%, der Rest, 37·4 bis 43·1%, ist Sauerstoff. Im allgemeinen lehrte die Erfahrung, daß Nadelholz kohlenstoffreier ist, als Laubholz. Doch schwankt auch die Zusammensetzung der technisch wichtigen Holzarten selbst, wie die folgende Zusammenstellung, bezogen auf wasser- und aschefreies Holz, zeigt:

Holzart	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff
		in Prozenten	
Ulme	50·19	6·43	43·38
Lärche . . .	50·11	6·31	43·58
Tanne . . .	49·95	6·41	43·64
Kiefer	49·94	6·25	43·81
Ahorn . . .	49·80	6·31	43·89
Pappel . . .	49·70	6·31	43·99
Fichte	49·59	6·38	44·03
Eiche	49·43	6·07	44·50
Linde	49·41	6·86	43·73
Esche	49·36	6·08	44·56
Weide	48·84	6·36	44·80
Birke	48·60	6·38	45·02
Buche	48·53	6·30	45·17

Die mittlere Zusammensetzung der Holzarten (trocken und aschefrei) beträgt im Mittel zahlreicher Analysen:

Holzart	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff
		in Prozenten	
Laubholz . . .	49·59	6·22	44·18
Nadelholz . .	50·49	6·25	43·25

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff	Asche
		in Prozenten			
Blätter		45·015	6 971	10·910	7·118
Obere Spitze des Zweiges .	Rinde	52·496	7·312	36·637	3·454
	Holz	48·359	6·605	44·730	0·304
Mittlerer Teil des Zweiges .	Rinde	48 855	6·342	41·121	3·682
	Holz	49 902	6·607	43·356	0·134
Unterer Teil des Zweiges .	Rinde	46·871	5·570	44·656	2·903
	Holz	48 003	6·472	45·170	0·354
Stamm	Rinde	46 267	5 930	44·755	2·657
	Holz	48·925	6·460	44·319	0·296
Oberer Teil der Wurzel . .	Rinde	49·085	6·024	48·761	1·129
	Holz	49·324	6·286	44·108	0·231
Mittlerer Teil der Wurzel .	Rinde	50·367	6·069	41 920	1·643
	Holz	47·390	6·259	46·126	0·223
Unterer Teil der Wurzel		45·063	5·036	43·503	5·007

Der Stickstoffgehalt des Holzes gehört Verbindungen an, welche im Zellsafte gelöst waren. Die großen Schwankungen, welche man in der prozentigen Zusammensetzung selbst eines und desselben Holzes beobachten kann, werden durch das verschiedene Alter der Hölzer bedingt und zeigen sich auch, wenn man die verschiedenen Teile einer Holzpflanze (Stamm-, Ast-, Wurzelholz) untersucht.

Den Beweis hierfür liefert eine Untersuchung Violettes, welcher die verschiedenen Teile eines 30jährigen, gesunden Kirschenbaumes der Analyse unterzog (siehe Tabelle Seite 16).

Der Saft des Holzes.

Der Stoffwechsel und die Zufuhr der Nährstoffe zu den einzelnen Organen der Pflanze wird durch eine Flüssigkeit vermittelt, welche man als den »Saft« bezeichnet. Der Saft des Holzes enthält neben Wasser und Aschenbestandteilen eine große Reihe von Körpern in Lösung und ihre Beschaffenheit hängt sowohl von der Art der betreffenden Pflanze als auch von dem Alter des betreffenden Pflanzenteiles ab. Während, wie angegeben, die Zusammensetzung der Holzfaser bei den verschiedenen Holzarten nur innerhalb gewisser Grenzen schwankt, zeigt der Saft sehr große Verschiedenheiten, weil er der Träger der charakteristischen Bestandteile der Pflanze (Gerbstoffe, Farbstoffe, Bitterstoffe usw.) ist.

Wenn man Holz verbrennt und die Asche untersucht, so kann man nur aus der Menge der nicht durch unorganische Säuren gebundenen Basen einen Schluß auf die organischen Körper ziehen, welche im Safte vorhanden und an diese Basen gebunden waren; wenn es sich aber darum handelt, den Saft der lebenden Pflanze als solchen zu untersuchen, so gewinnt man ihn am einfachsten dadurch, daß man zur Zeit, in welcher die Saftströmung in dem Holze sehr mächtig zu werden beginnt, den Stamm in geringer Höhe über dem Boden kappt und den reichlich ausfließenden Saft sammelt. Bei manchen Pflanzen genügt es auch, den Stamm

durch Anbohren zu verletzen, wie z. B. bei der Birke und beim Zuckerahorn, um bedeutende Saftmengen zu gewinnen.

So ungemein wichtig und belehrend über die Lebensvorgänge der Pflanzen solche Untersuchungen auch sind, so liegen sie zumeist nur in äußerst geringer Zahl vor; nur bei gewissen Pflanzen, welche technisch wichtige Körper, z. B. Gerbstoff liefern, kennt man beiläufig den Gehalt des Saftes und der verschiedenen Pflanzenteile an diesem Körper. Ebenso hat man bei manchen Kulturgewächsen, z. B. am Weinstocke und an der Zuckerrübe, Untersuchungen über die Zusammensetzung des Saftes in verschiedenen Vegetationsperioden ausgeführt; in bezug auf unsere gewöhnlichen Waldbäume fehlen aber solche Arbeiten fast gänzlich.

Der Saft des Holzes enthält neben den Aschenbestandteilen Kohlehydrate (Zucker, Gummi), Pektinkörper und Eiweißkörper in Lösung. Zu diesen als allgemeine Bestandteile des Holzsaftes anzusehenden Körpern kommen noch jene hinzu, welche gewissen Holzarten eigen sind, so z. B. die Gerbstoffe in den Eichen, die Harze in den Nadelhölzern, Farbstoffe in gewissen, namentlich tropischen Holzarten usw. Die Mengen der im Holzsafte gelösten Stoffe ist zu verschiedenen Zeiten verschieden groß, so daß es auch nicht möglich ist, ganz bestimmte Zahlenangaben zu machen; beim Eintritt der Belaubung ist der Saftstrom am lebhaftesten und nimmt im Herbste wieder in der Weise ab, daß das Holz im Winter am saftärmsten ist. Die Konzentration des Saftes wechselt mit der Menge desselben und man kann etwa 4% vom Gewichte des Holzes als den im Safte gelösten Stoffen angehörig betrachten.

Weil der Saft zum größten Teile aus Wasser besteht und, wie erwähnt, die im Holze enthaltene Saftmenge quantitativ sehr wechselt, ist auch demzufolge der Wassergehalt des Holzes sehr schwankend. Junges Holz ist reicher an Wasser, als altes; Holz, welches im Winter (zur Zeit des schwächsten Safttriebes) gefällt wurde, ist verhältnismäßig am wasserärmsten, zur Zeit der Blattentwicklung hingegen am wasserreichsten. Ein Beispiel über das starke

Schwanken des Wassergehaltes im Holze ergibt sich aus Untersuchungen Schüblers, nach diesen enthielt

		Prozent Wasser		Prozent Wasser
Eschenholz . .	Ende Januar	28·8	Anfangs April	38·6
Ahornholz . .	» »	33·6	» »	40·3
Roßkastanienholz	» »	40·2	» »	47·1
Tannenholz . .	» »	52·7	» »	61·0

Der Saftgehalt des Holzes ist demnach zur Zeit des Beginnes der Vegetation am größten und hieraus erklärt sich die alte Forstregel, daß Bäume stets zu einer Zeit gefällt werden sollen, in welcher die Saftbewegung am geringsten ist, also im Winter. Wie außerordentlich groß übrigens die Unterschiede in den verschiedenen Holzgattungen selbst sind, geht aus den Bestimmungen des Wassergehaltes unserer einheimischen Waldbäume hervor, welche von Schübler und Hartig ausgeführt wurden, und welche zeigen, daß manche Holzgattungen mehr als doppelt so viel Wasser enthalten können als andere.

Es enthält das Holz von:

	Prozent Wasser		Prozent Wasser
Hainbuche	18·6	Kiefer	39·7
Saalweide	26·0	Rotbuche	39·7
Ahorn	27·0	Erle	41·6
Vogelbeerbaum	28·3	Espe	43·7
Esche	28·7	Ulme	44·5
Birke	30·8	Rottanne	45·2
Mehlbeere	32·3	Linde	47·1
Eiche	34·7	Pyramidenpappel . . .	48·2
Stieleiche	35·4	Lärche	48·6
Weißtanne	37·1	Weißpappel	50·6
Roßkastanie	38·2	Schwarzpappel . . .	51·8

Manche Bestandteile der Asche des Holzes sind sowohl für die Forstkultur als auch für die Industrie von hoher

Bedeutung; für die erste, weil sie beim Vermodern von Holz im Walde als Nahrung der Pflanzen dienen, für die zweite, da sie in manchen Fällen, in welchen man ausnahmsweise für das Holz als solches gar keine Verwertung hat, das einzige Erträgnis abgeben, welches man überhaupt aus dem Forste ziehen kann.

Die Bestandteile der Asche.

Die Zusammensetzung und Menge der Asche hängt von der Holzgattung, den Teilen der Pflanze (Stamm, Äste, Rinde) und auch teilweise von der mineralogischen Beschaffenheit des Bodens ab, auf welchem das Holz gewachsen ist. Ihrer Zusammensetzung nach besteht die Holzasche in überwiegender Menge aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und Magnesia, kohlensaurem Kali und Natron nebst untergeordneten Mengen von schwefelsaurem Kali, Chlornatrium, Kieselsäure, Eisenoxyd usw. Die Aschenmenge selbst unterliegt großen Schwankungen und das Holz enthält 0·2 bis zu 5%, im Durchschnitte jedoch 1% Asche.

Es enthält das Holz an Asche in Prozenten:

	nach Berthier	nach Karsten		nach Chevandier		
		Junges Holz	Altes Holz	Stammholz	Starkes Astholz	Schwaches Astholz
Rottanne .	0·83	0·15	0·15	—	—	—
Birke . .	1·00	0·25	0·30	0·57	1·0	0·48
Kiefer . .	1·24	0·12	0·15	—	—	—
Eiche . .	2·50	0·15	0·11	1·94	1·49	1·32
Linde . .	5·00	0·40	—	—	—	—
Weißtanne .	—	0·23	0·25	—	—	—
Weißbuche .	—	0·32	0·35	0·73	1·54	0·72
Erle . . .	—	0·35	0·40	—	—	—
Rotbuche .	—	0·38	0·40	—	—	—
Espe . . .	—	—	—	1·49	2·38	—
Weide . .	—	—	—	2·94	3·66	—

Die Zusammensetzung der Asche ist nach der Art des Holzes, von welchem sie stammt, und dem Boden, auf welchem

das Holz gewachsen ist, großen Schwankungen unterworfen.

Der Wassergehalt.

Der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes bildet stets einen nutzlosen Ballast, sowohl für den Transport des Holzes, als auch für die Verwertung desselben in irgendeiner Weise; da beim Brennen das dem Holze anhaftende Wasser verdampft werden muß und hierfür selbstverständlich eine entsprechende Menge von Wärme verbraucht wird, liefert nasses Holz nur einen geringen Heizeffekt. Es ist daher allgemein üblich, das frischgefällte Holz an Ort und Stelle aufzustapeln und lufttrocken werden zu lassen.

Das Holz verliert während des Lagerns an der Luft Wasser in Dampfform und wird »lufttrocken«, das heißt sein Wassergehalt sinkt beiläufig auf 18 bis 20% herab. Weil das Holz eine hygroskopische Substanz ist, das heißt eine solche, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, kann der Zustand des »Lufttrockenseins« nur schwankend sein; nach länger andauernder warmer und trockener Witterung wird das Holz am wasserärmsten sein, es wird aber sofort infolge seiner Hygroskopizität wieder an Wassergehalt zunehmen, wenn Regenwetter eintritt.

Da die Verdunstung des Wassers an der Oberfläche des Holzes vor sich geht, werden Holzteile mit großer Oberfläche (dünneres Astholz) schneller austrocknen als Stücke, welche großen Durchmesser haben (Stammholz); nach 18 bis 24 Monaten ist aber der Wassergehalt der verschieden starken Stücke ziemlich gleichmäßig, sie sind dann vollständig »lufttrocken« geworden. Chevandier hat über diesen Gegenstand eine Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse aus der folgenden Tabelle ersichtlich sind.

Holz, welches durch lange Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt ist, verringert während des Austrocknens sein Volumen, »es schwindet« und wird dabei rissig; infolge des steten Schwankens des Feuchtigkeitsgehaltes des Holzes nach Regen wird auch der Entwicklung der mikroskopischen

Holzgattung	Geklobenes Stammholz				Astholz (dickeres)				Astholz (dünneres)			
	Wassergehalt — Monate nach dem Fällen											
	6	12	18	24	6	12	18	24	6	12	18	24
Rotbuche . .	23·34	19·34	17·40	17·74	33·48	24·00	19·80	20·32	30·44	23·46	18·60	19·95
Eiche	29 63	23·75	20·74	19·16	31·20	26·90	24·55	21·09	32·71	26·74	23·35	20·28
Weißbuche .	24·68	20·18	18·77	17·94	31·38	25·89	22·23	19·30	27·19	23·08	20·60	18·59
Birke	23·28	18·10	15·98	17·17	37·34	28·99	24·12	21·78	39·72	29·01	22·73	19·52
Zitterpappel	31·00	21·55	15 87	16·77	35 69	26·01	21·85	19·44	40·45	26·22	17·17	17·92
Erle	22·37	19·17	15·27	16·72	—	—	—	—	42·43	24·09	19·06	18·05
Weide . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	36·44	23·13	17·12	17·58
Tanne . . .	28·56	16·65	14·78	17·22	28·29	17·44	15·09	18·66	33·78	16·87	15·21	18·09
Fichte . . .	29·31	28·54	15·81	17·76	35·30	17·59	15·72	17·39	41·49	18·67	15·63	17·42

Parasiten, welche das Holz so rasch zu zerstören vermögen, Vorschub geleistet und hierdurch kann in regenreichen Jahren das im Walde aufgestapelte Holz sehr bedeutend an Güte einbüßen. Man muß daher das frischgefällte Holz so aufschichten, daß die Luft frei zwischen den Scheitern zirkulieren, der Regen aber nur die zu oberst liegenden Scheiter benetzen kann, also etwa in der Weise, wie man das zur Anfertigung von Faßdauben bestimmte Holz aufschichtet.

Nasses Holz liefert, wie erwähnt, beim Verbrennen nur wenig Wärme, weil ein großer Teil der bei der Verbrennung entstehenden Wärme dazu verwendet wird, das dem Holze anhaftende Wasser in Dampf zu verwandeln. Wenn es sich daher darum handelt, mittels Holz eine heiße lange Flamme zu erzeugen, wie sie z. B. für Töpfer- und Glasöfen erforderlich ist, muß man das Holz durch künstliches Erwärmen austrocknen oder »darren«, dies geschieht gewöhnlich in eigens hierfür erbauten Kammern, in welchen das Darren durch die von einer Feuerung abziehenden heißen Gase bewerkstelligt wird.

Das Darren muß jedenfalls bei einer Temperatur geschehen, welche noch unter 160° C liegt, weil bei diesem Wärmegrad das Holz schon anfängt, sich zu zersetzen und hierdurch Verluste an eigentlicher Holzsubstanz eintreten würden. Nur durch langsames Darren unter 160° C gelingt es, das Holz vollständig auszutrocknen, dann soll das Holz auch alsbald verbrannt werden, weil es nach kurzem Liegen an der Luft sehr bald wieder eine große Menge Wassers an sich zieht.

Die Eigenschaft des künstlich ausgetrockneten Holzes, aus der Luft rasch wieder Wasser anzuziehen, kommt nicht der Holzfaser, sondern den Körpern zu, welche im Safte gelöst waren. Da aus geschwemmtem oder geflößtem Holze infolge der langandauernden Berührung mit Wasser ein großer Teil der Saftbestandteile ausgelaugt wird, so eignet sich derartiges Holz eigentlich mehr zum Darren, als ungeflößtes. Es darf aber hierbei nicht außer acht gelassen werden, daß durch das Flößen des Holzes und die hier-

durch bedingte Extraktion der Saftbestandteile der Heizwert desselben im allgemeinen stark verringert wird.

Das Darren des Holzes ist eine umständliche Arbeit, infolge der großen Hygroskopizität des trockenen Holzes ist es nötig, das aus der Darre kommende Holz sogleich zu verheizen. Es ist daher für solche Fabriken, in welchen unter Anwendung von Holz hohe Temperaturen hervorgebracht werden sollen, weit zweckmäßiger, das Holz so weit zu erhitzen, daß es in Braun- oder Röstholz übergeht, weil man hierbei neben einem sehr wenig hygroskopischen, ausgezeichneten Brennmateriale noch sehr wertvolle Nebenprodukte gewinnt.

Die physikalische Beschaffenheit des Holzes.

Die mitgeteilten Daten zeigen, daß in bezug auf die chemische Beschaffenheit des Holzes, wenn man bloß die Holzsubstanz in Betracht zieht und von den außerdem im Holze enthaltenen Körpern, wie Gerbstoff, Harz usw. Abstand nimmt, die Hölzer der verschiedenen Bäume große Ähnlichkeit untereinander besitzen. Wenn man die physikalischen Verhältnisse in Betracht nimmt, so zeigen sich sehr große Verschiedenheiten und wir wollen diese so weit dies für unsere Zwecke erforderlich ist, erörtern.

Die Kenntnis des spezifischen Gewichtes des Holzes ist wichtig sowohl für die Berechnung der Frachtverhältnisse, als auch für die Berechnung solcher Apparate, welche zur Verwertung des Holzes auf chemischem Wege dienen. Hier zeigen sich wieder sehr erhebliche Unterschiede zwischen Holzsubstanz und Holz.

Ebenso wie die Zusammensetzung der Holzsubstanz bei den verschiedenen Holzgattungen fast stets dieselbe ist, zeigen sich auch bezüglich des spezifischen Gewichtes der Hölzer nur geringfügige Unterschiede. Wenn man Holz auf mechanischem Wege so weit verkleinert, daß die einzelnen Fasern völlig voneinander getrennt werden und dann das spezifische Gewicht der Substanz ermittelt, so zeigt sich, daß es bei den

verschiedenen Holzarten nur innerhalb enger Grenzen schwankt; es liegt zwischen 1·46 und 1·53. Dem entsprechend sollte $1 m^3$ der Holzsubstanz zwischen 1460 und 1530 *kg* wiegen.

Das Gewicht eines Kubikmeters Holz kommt im Verkehre mit Holz nur in gewissen Fällen in Betracht, und zwar in jenen, in welchen Holz als Schnitt- oder Werkholz verarbeitet wird; im Forstbetriebe spricht man vom Raummeter und bezeichnet damit den 1 *m* langen, breiten und hohen Raum, welcher mit Stamm- oder Astholz so weit ausgefüllt ist, als dies der Form der Holzstücke nach möglich ist. Dieser Umstand bringt es schon mit sich, daß das Gewicht eines Raummeters Holz weit unter jenem liegen muß, welches einem Kubikmeter Holzsubstanz entspricht; je kleiner die in ein Raummeter eingeschichteten Holzstücke sind, desto größer ist in der Regel der Prozentsatz des leeren, das heißt nicht von Holzsubstanz ausgefüllten Raumes. Nach vielfachen aus der Praxis gewonnenen Erfahrungen enthält ein Raummeter an Holzsubstanz:

	Prozent		Prozent		
Große Scheiter . .	80	Holz	20	leeren	Raum
Brennscheitholz . .	65—75	»	25—35	»	»
Astholz (Prügelholz)	57—72	»	28—43	»	»
Reisigholz	15—60	»	40—85	»	»
Stockholz	42—48	»	52—58	»	»
Rinde	15—51	»	49—85	»	»

Während sonach bei sorgfältiger Schichtung des Holzes bei großen Klötzen (Stammholz) bis zu 80% des ganzen Raumes von Holz ausgefüllt sind, kommen bei Reisigholz und Rinde sogar nur 15% des Gesamtvolumens auf Rechnung des Holzes und diese Faktoren müssen bei Berechnung des Gewichtes eines gewissen Holzvolumens (Anzahl von Raummetern) neben dem spezifischen Gewichte der betreffenden Holzgattung wohl in Betracht gezogen werden.

Das spezifische Gewicht eines Holzes (das Verhältnis zwischen den Gewichten gleicher Volumina Wasser und Holz)

hängt von mehreren Umständen ab. Je größer die Gefäße sind, aus welchen das Holz besteht, je dünner die Wände dieser Gefäße, und je größer die zwischen den Gefäßbündeln liegenden leeren Räume sind, endlich je trockener (wasserärmer) das Holz ist, desto geringer wird das spezifische Gewicht des Holzes sein und umgekehrt, und es ist aus diesen Verhältnissen erklärlich, daß Holz einer und derselben Art in bezug auf das spezifische Gewicht sehr große Verschiedenheiten zeigen kann. Obwohl junges Holz in der Regel zartere, dünnwandigere Gefäße besitzt, als älteres, zeigt es doch gewöhnlich ein höheres spezifisches Gewicht als dieses, weil es weit wasserreicher ist.

Um daher über das spezifische Gewicht einer gewissen Holzart brauchbare Zahlen zu erlangen, wäre es notwendig, die spezifischen Gewichte einer großen Zahl von Proben des betreffenden Holzes in völlig wasserfreiem Zustande zu bestimmen und diese Proben müßten mit Hölzer verschiedenen Alters und von verschiedenen Standorten (gutem, mittelgutem und schlechtem Boden) vorgenommen werden. Erst das aus so vielen Beobachtungen gezogene arithmetische Mittel würde annähernd genau das spezifische Gewicht der betreffenden Holzgattungen darstellen.

Über das spezifische Gewicht der verschiedenen Holzgattungen liegen sehr ausführliche Untersuchungen von Karmarsch vor, aus welchen wir jene Zahlen anführen, welche auf die mitteleuropäischen Waldbäume Bezug haben (S. 27).

Für die Praxis haben jene Zahlen, welche das Gewicht eines Raummeters Holz anzeigen, größeren Wert als jene Zahlen, welche das spezifische Gewicht des Holzes selbst angeben; diese werden am einfachsten durch direkte Wägung von Proben ermittelt, können aber auch unter Berücksichtigung des in einem Raummeter von Holz nicht erfüllten Raumes (siehe oben) und des spezifischen Gewichtes der betreffenden Holzgattung durch Rechnung gefunden werden.

Name der Holzgattung	Spezifisches Gewicht im frischen Zustande			Spezifisches Gewicht nach dem Trocknen		
	Geringstes Gewicht	Höchstes Gewicht	Durchschnitts-Gewicht	Geringstes Gewicht	Höchstes Gewicht	Durchschnitts-Gewicht
Ahorn	0·823	0·944	0·893	0·612	0·750	0·681
Apfel	0·960	1·137	1·048	0·674	0·793	0·733
Birke	0·851	0·987	0·919	0·591	0·738	0·664
Birne	—	—	—	0·646	0·732	0·689
Buche (Rotbuche)	0·852	1·109	0·980	0·590	0·852	0·721
Eibenbaum	—	—	—	0·7[illegible]4	0·807	0·775
Eiche	0·885	1·062	0·973	0·650	0·920	9·785
Erle	0·809	0·994	0·801	0·423	0·680	0·551
Esche	0·778	0·927	0·952	0·540	0·845	0·692
Fichte (Rottanne)	0·794	0·993	0·893	0·376	0·481	0 428
Föhre (Kiefer)	0·811	1·005	0·908	0·463	0·763	0·613
Kirsche	0·928	0·928	0·928	0·577	0·715	0·646
Lärche	0·694	0·924	0·809	0·473	0·565	0·519
Linde	0·710	0·878	0·794	0·439	0·604	0·522
Nuß	—	—	—	0·660	0·811	0·735
Pappel	0·758	0·956	0·875	0·353	0·591	0·472
Pflaume	—	—	—	0·754	0·872	0·813
Roßkastanie	—	—	—	0·551	0·610	0·580
Tanne (Weißtanne)	0·894	0·894	0·894	0·455	0·746	0·600
Ulme	0·878	0·941	0·909	0·558	0·671	0·619
Weide	0·715	0·855	0·785	0·392	0·530	0·461
Weißbuche	0·939	1·137	1·038	0·728	0·590	0·759
Weißdorn	—	—	—	0·871	0·871	0·871

Es wiegt demnach 1 Rm Rotbuchenholz in Form von Brennscheitern mit 65 bis 75% Holzmasse, das mittlere spezifische Gewicht des Rotbuchenholzes mit 0·721 angenommen, 650 × 0·721 bis 750 × 0·721 oder 468·65 bis 540·75 *kg*. Nach Chevandier zeigt 1 Rm Holz im Durchschnitte folgendes Gewicht in Kilogrammen:

Ein Raummeter wiegt

	Kilogramm
Steineiche (Stammholz)	380
Stieleiche »	359
Eiche (beide Arten gemischt, Stammholz)	371
» » » » Astholz)	317
» » » » Reisigholz)	277
Rotbuche (Stammholz)	380
» (Astholz)	314
» (Reisigholz)	304
Birke (Stammholz)	338
» (Stamm- und Astholz gemischt)	332
» (Reisigholz)	318
» (Reisigholz ganz dünn)	269
Weißbuche (Stammholz)	370
» (Stamm- und Astholz gemischt)	361
» (Reisigholz)	313
» (Reisigholz ganz dünn)	298
Erle (Stammholz)	293
» (Stamm- und Astholz gemischt)	291
» (Reisigholz)	283
Zitterpappel (Stamm- und Astholz gemischt)	273
Weide » » » »	285
» (Reisigholz)	276
Tanne (Stammholz)	277
» (Astholz)	287
» (Reisigholz)	312
Fichte (Stammholz)	256
» (Astholz)	281
» (Reisigholz)	283

Um unter Zuhilfenahme der in den vorstehenden Tabellen enthaltenen Daten das Gewicht der Holzsubstanz zu ermitteln, welche in einem Raummeter der betreffenden Holzgattung enthalten ist, wird man sich der Angaben bedienen können, welche (S. 22) den Wassergehalt der Hölzer von sechs zu sechs Monaten nach der Fällung angeben. Der-

artige Bestimmungen sind namentlich in jenen Fällen wichtig, wo es sich darum handelt, zu ermitteln, welche Menge von Produkten ein gewisses Holzquantum ergeben wird, wenn man es der trockenen Destillation unterwirft. Die Ausbeute an Kohle bei der Meilerverkohlung und die Menge der zu gewinnenden Essigsäure bei der Destillation in Retorten läßt sich auf diese Weise mit ziemlicher Genauigkeit feststellen.

Die Veränderungen des Holzes durch Einwirkung von Luft und Wasser.

Das Holz unterliegt, der Einwirkung von Luft und Wasser ausgesetzt, gewissen Veränderungen, welche mit der schließlichen Zerstörung des Holzes endigen. Unter der Einwirkung einer der genannten Agentien, des Wassers oder der Luft allein, ist Holz eine ungemein widerstandsfähige Substanz und hierfür liegen mannigfaltige Beispiele vor.

Man hat in den ägyptischen Pyramiden Mumien in Särgen aus Sykomorenholz gefunden, welche beiläufig 4000 Jahre alt sind; in der trockenen Luft erhält sich das Holz so vollkommen, daß beim Anschneiden sofort die weiße Farbe des Holzes sichtbar wird. Im Dachgesparre des ältesten Teiles der Stephanskirche in Wien sollen sich Balken (aus Tannenholz) befinden, welche über 600 Jahre alt sind — das Holz derselben ist völlig frisch, nur an der Oberfläche leicht gebräunt.

In den Resten der aus vorgeschichtlicher Zeit stammenden Pfahlbauten fand man Holzpfähle, welche während vieler Jahrtausende beständig unter Wasser gewesen sein mußten und gegenwärtig das Aussehen gewisser Braunkohlen (Lignite) zeigen, unter dem Mikroskope aber die Holzkonstruktur vollkommen erkennen lassen. Eine ähnliche Beschaffenheit zeigten Pfähle, welche in Venedig aus dem Schlamme der Lagunen gezogen wurden und welche auch nahe an tausend Jahren im Wasser versenkt sein mußten.

Absolutes Gewicht des Holzes in waldtrockenem Zustande.

(Nach Böhmerle und Bultejus.)

Gattung	Ein Festmeter Bloch-	Ein Festmeter Scheit-	Ein Festmeter Knüppel-	Ein Raummeter Scheit-	Ein Raummeter Knüppel-	Ein Raummeter Stock-
	Holz wiegt Kilogramm					
Eiche, Esche, Ahorn, Ulme . . .	720	—	—	670	600	614
Buche, Weißbuche	720	840	820	—	—	—
Birke, Aspe, Fichte, Kiefer, Lärche .	570	—	—	} 470	470	350
Tanne, Schwarzkiefer	570	660	780			

Schwindung des Holzes.

Bei Holz vermindert sich das Grüngewicht und das Grünvolumen von 100% auf nachstehende Prozentsätze, und zwar beim Übergang zum Trockengrade		bei Laubholz, hart: Eiche	Weißbuche	Rotbuche	bei Laubholz, mittelhart bis weich: Ahorn, Ulme	Birke, Obst	Erle, Linde	Pappel, Weide	bei Nadelholz: Tanne	Fichte	Kiefer	Lärche
Grüngewicht im Derbholz	antrocken	87	87	88	87	86	83	83	85	84	84	84
	lufttrocken	73	74	76	74	73	67	67	70	69	68	68
	dürr	60	61	63	61	59	50	50	55	53	53	52
Grüngewicht im Reisig	antrocken	83	84	84	84	82	80	78	78	78	77	77
	lufttrocken	67	69	69	68	65	60	57	56	57	54	55
Grünvolumen	antrocken	97			98				98			
	lufttrocken	92			94				96			
	dürr	84			88				81			

Heißes Wasser wirkt hingegen sehr energisch zerstörend auf die Holzsubstanz ein; Liebig fand, daß Holz in einem Dampfkessel innerhalb des Zeitraumes einiger Wochen in eine der Braunkohle ähnliche Masse verwandelt wurde, was sich aus der erhöhten chemischen Wirkung des heißen Wassers, sowie aus dem Umstande erklären läßt, daß die Mehrzahl der Kohlehydrate schon bei einer Temperatur von 120 bis 130° C — und in einem Dampfkessel herrschen solche Temperaturen — stark verändert wird.

Holz, welches nur während einer gewissen Zeit, z. B. während des Flößens oder Schwemmens mit Wasser in Berührung war, zeigt eine größere Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse als nicht geflößtes und diese Erscheinung ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß durch das Wasser eine Auslaugung des Holzes stattfindet, die leicht veränderlichen Extraktivstoffe aus dem Holze entfernt werden und die wenig veränderliche Holzfaser zurückbleibt.

Für die Zwecke der Verwendung des Holzes als Brennmaterial oder der Verarbeitung desselben auf chemischem Wege ist jedoch das Flößen des Holzes als ein Verfahren zu betrachten, wodurch der Wert des Holzes stark vermindert wird. Nach besonderen Versuchen, welche man hierüber angestellt hat, kann Holz innerhalb einiger Wochen über 9% seines Brennwertes verlieren. In der Praxis rechnet man gewöhnlich 112·3 Volumen geflößtes Holz als gleichwertig mit 100 Volumen ungeflößten Holzes und dieser große Unterschied wird dadurch bedingt, daß geflößtes Holz auch ein geringeres Volumen besitzt als nicht geflößtes; die Schwindung infolge des Flößens beträgt im Durchschnitte 6% des ursprünglichen Volumens.

Holz, welches der gleichzeitigen oder rasch aufeinanderfolgenden Einwirkung der Luft und des Wassers ausgesetzt ist, wird namentlich bei höherer Temperatur sehr rasch zerstört. Wie es scheint, beginnt die Zerstörung mit der Zersetzung der im Holze enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz — das durch Flößen ausgelaugte und wieder getrocknete

Holz ist darum haltbarer als das ungeflößte, auch ist im Winter gefälltes Holz haltbarer als solches, welches zu einer Zeit gefällt wurde, in welcher die Gefäße reichlich mit Saft erfüllt sind.

Die beginnende Zerstörung des Holzes, das sogenannte Stockig- oder Modrigwerden, äußert sich durch das Dunklerwerden gewisser Partien des Holzes. Man findet sie bei der mikroskopischen Untersuchung von zahllosen, ungemein kleinen Organismen (Bakterien) durchsetzt, welche sich sehr rasch vermehren und auch die Holzsubstanz selbst anzugreifen vermögen.

In chemischer Beziehung ist der Vorgang des Stockigwerdens als ein Verwesungsprozeß aufzufassen, das Holz gibt während desselben beständig Kohlensäure und Wasser ab. Die geringe Menge der vorhandenen stickstoffhaltigen Substanz wird wahrscheinlich gänzlich von den Zerstörungsorganismen verzehrt. Gleichzeitig mit diesem, als ein vollständig verlaufender Verbrennungsprozeß anzusehenden Verwesungsvorgange, findet auch ein unvollkommener statt, welcher eine gewisse Ähnlichkeit mit der Verkohlung besitzt: ein Teil der Holzsubstanz wird in der Weise verändert, daß Verbindungen entstehen, welche immer reicher an Kohlenstoff werden und demzufolge allmählich eine tiefbraune Färbung annehmen.

Diese braune Substanz, der sogenannte Humus, enthält eine große Anzahl sehr leicht veränderlicher Verbindungen (Humuskörper) und bildet meist eine erdige, leicht zerreibliche Masse. Wenn diese mit feuchter warmer Luft in Berührung kommt, so geht der chemische Vorgang in dem Moder mit solcher Lebhaftigkeit vor sich, daß die Temperatur der modernden Masse sehr beträchtlich steigt und diese oft ein bläuliches Licht ausstrahlt, welches dem Leuchten des Phosphors im Dunkeln sehr ähnlich ist. Man kann diesen Vorgang in schwülen Sommernächten oft in unseren Wäldern beobachten, in den tropischen Urwäldern soll er sich noch viel kräftiger wahrnehmbar machen. Wahrscheinlich sind in letzter Linie Bakterien die Ursache dieser Erscheinung,

indem sie eine sehr rasch verlaufende Oxydation vornehmen.

Holz, welches sich unter solchen Verhältnissen befindet, daß es beständig feucht bleibt, zu dem die Luft aber wenig Zutritt hat, unterliegt dem sogenannten trockenen Modern, d. h. es wird allmählich zu einer wie Schnupftabak aussehenden Masse. Meist siedelt sich an solchem Holze aber ein Parasit — der Holzschwamm — an, dessen Myzelium die ganze Holzmasse durchzieht und binnen sehr kurzer Zeit das Holz zerstört. Die außerordentliche Vermehrungsfähigkeit, welche der Holzschwamm mit anderen Pilzen teilt, macht es erklärlich, daß sich der Trockenmoder innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes auch auf ganz gesundes Holz übertragen und es zerstören kann.

Wärmeeffekt des Holzes.

Als »Wärmeeffekt« im allgemeinen bezeichnet man bei den Brennmaterialien die Quantität von Wärme, welche ein bestimmter Körper beim Verbrennen hervorbringt. Da man die Wärme selbst nur an den Wirkungen messen kann, welche sie hervorbringt, so hat man nach einer geeigneten Form gesucht, um diese Wirkungen zum Ausdrucke zu bringen. Man bestimmt nach dem einen Verfahren die Wärmemenge, welche eine gewisse Gewichtsmenge des Brennstoffes, z. B. 1 *kg*, beim Verbrennen hervorbringt, und bezeichnet diese als den absoluten Wärmeeffekt. Nach einer anderen Methode ermittelt man die Wärmemenge, welche ein bestimmtes Volumen des Brennstoffes liefert, und erhält dann den spezifischen Wärmeeffekt, oder endlich, man bestimmt die Temperatur, welche der verbrennende Körper liefert, als pyrometrischen Wärmeeffekt.

Um bezüglich der Wärmeeffekte der Brennstoffe eine Maßeinheit zu erhalten, hat man als solche die Wärmeeinheit oder Kalorie aufgestellt und versteht darunter jene Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Gewichtsteil Wasser um 1° C zu erwärmen. Wenn man daher z. B.

anführt, daß ein Holz beim Verbrennen 3000 Wärmeeinheiten liefere, so heißt dies: Die Wärme, welche eine bestimmte Gewichtsmenge dieses Holzes beim Verbrennen liefert, reicht hin, um eine 3000mal so große Gewichtsmenge Wasser um 1° C zu erwärmen.

Genau ausgeführte Versuche ergaben, daß der Wasserstoff unter allen Körpern die größte Wärmemenge (34.462 Kalorien) liefert; Kohlenstoff ergibt 8080 Kalorien. Bezieht man den Wärmeeffekt der Brennstoffe auf den Kohlenstoff als Einheit, so stellen sich die Wärmeeffekte der verschiedenen Brennstoffe beiläufig folgendermaßen:

Wärmeeffekt des Kohlenstoffes	. . . . . .	100
» der Holzkohle	. . . .	96
» der Steinkohle	. . . .	77
» des Torfes	. . . .	33—38
» des Holzes (trocken)	. . . .	46
» » » (20% Wasser)	. .	34

Nach neueren Versuchen, welche darauf abzielten, nicht den theoretischen Wärmeeffekt, sondern jenen zu bestimmen, der beim Verbrennen eines Brennstoffes wirklich zur Ausnützung kommt, hat man etwas andere Ergebnisse erlangt. Diese Versuche wurden mit Dampfkesseln ausgeführt, unter welchen ein bestimmtes Quantum des Brennmateriales verbrannt und gleichzeitig die Menge und Temperatur des entstandenen Dampfes gemessen wurde. Es ergaben sich hierbei Zahlen, welche etwas von den älteren abwichen, speziell für Holz und von demselben abstammende Produkte sind folgende Werte gefunden worden:

Holzkohle	liefert	7000	Wärmeeinheiten
Rotkohle	»	3980	»
Holz (gedarrt)	»	3600	»
» (20% Wassergehalt) . .	»	2800	»

Wie früher dargelegt wurde, unterscheidet sich das Holz der verschiedenen Bäume, wenn man den Wassergehalt abrechnet, hauptsächlich nur durch die verschieden große Menge

der in ihnen enthaltenen Saft und Aschenbestandteile, und daher zeigt völlig trockenes Holz (z. B. solches, welches unmittelbar vor dem Verbrennen gedarrt wurde) nahezu den gleichen Wärmeeffekt. Je größer die Wassermenge ist, welche ein Holz enthält, desto geringwertiger ist es als Heizmaterial, denn es muß eine entsprechend große Wärmemenge verwendet werden, um das dem Holze anhaftende Wasser zur Verdampfung zu bringen und nur der noch verfügbare Rest der Gesamtwärmeleistung kann für Heizzwecke ausgenützt werden.

Versuche über den Wärmeeffekt verschiedener Hölzer ergaben folgende Werte:

Holzart (lufttrocken)	Wärmeeinheiten	Wärmeeffekt (spezifischer) (Kohlenstoff = 100)
Weißbuche	3100	28
Steineiche	2400—3000	26
Esche	3000—3500	24
Ahorn	3600	23
Rotbuche	3300—3600	24
Kiefer	—	20
Weide	—	19
Fichte	2800—3700	19
Linde	3400—4000	18
Schwarzpappel . . .	3400—3700	14
Birke	—	23
Tanne	—	19

Als mittlere Heizwerte liefert Holz im allgemeinen:

	Wärmeeffekt	Kohlenstoff = 100
Holz, hartes, vollkommen trocken	4144	—
» weiches, » »	4236	—
» im Durchschn. » »	4179	—
» lufttrocken (15% Wasser)	3550	36
» . . . . . (10% »	4100	41
» gedarrtes	4700	47

Wenn man den Wärmeeffekt eines gewissen Volumens Holz, wie es im Walde aufgeklaftert wird, bestimmen will, muß man bei der Berechnung selbstverständlich darauf Rücksicht nehmen, daß ein gewisser Prozentsatz des kubischen Inhaltes nicht mit Holzsubstanz erfüllt ist und daß das Holz der Zeit nach der Fällung entsprechend, verschiedene Mengen von Wasser enthält. Derartige Berechnungen haben stets nur ziemlich geringen Wert und es ist, um genaue Resultate zu erhalten, weit mehr zu empfehlen, durch wiederholte Wägungen das Durchschnittsgewicht eines Raummeters Holz zu ermitteln und über den Verbrauch an Holz für eine gewisse Wärmeleistung, z. B. Heizung eines Dampfkessels, genaue Aufschreibungen zu führen.

Die physikalische Beschaffenheit der verschiedenen Holzarten bedingt gewisse Verschiedenheiten der Vorgänge beim Verbrennen derselben. Entzündet man große Scheiter von Holz, namentlich von dichten schweren Hölzern, so findet nur an der Oberfläche Verbrennung statt; durch die hierbei entwickelte Wärme wird die innen befindliche Holzmasse trocken destilliert und die Destillationsprodukte gelangen an der Oberfläche zur Verbrennung, wobei sie den Holzklotz mit Flammen umgeben. Nachdem diese erloschen sind, hinterbleibt die glühende Kohle und diese verbrennt langsam, aber unter Entwicklung intensiver Hitze.

Bei leichten, wenig dichten Hölzern verläuft die trockene Destillation sehr rasch, und der mächtige Strom der sich entwickelnden Destillationsprodukte bildet eine lange, heiße Flamme; die schließlich hinterbleibende lockere Kohle wird ebenfalls schnell verbrannt. Es ergibt sich hieraus von selbst, daß für verschiedene Heizzwecke entweder weiches oder hartes Holz besser geeignet ist. In jenen Fällen, in welchen es sich um die Hervorbringung der höchsten Temperaturen in einem verhältnismäßig großen Raume handelt, z. B. in einem Porzellanofen, wendet man am zweckmäßigsten weiches, dünngespaltenes und gedarrtes Holz an, weil solches außerordentlich rasch verbrennt und eine sehr lange und heiße Flamme liefert; hartes, in gleicher Weise zubereitetes Holz,

namentlich wenn es sehr dünn gespalten ist, gibt zwar auch so hohe Temperaturen als das weiche, aber keine so lange Flamme wie dieses.

III.

Der Einfluß höherer Temperaturen auf das Holz.

Wenn man Holz höheren Temperaturen aussetzt, so finden Vorgänge statt, welche sehr verschieden voneinander sind, je nachdem die Luft zu dem Holze Zutritt hat oder von dem Holze abgeschlossen ist. Im ersten Falle wird durch die gesteigerte Wärme die Einwirkung des Sauerstoffes so mächtig, daß sich die anfangs beim Erhitzen des Holzes entwickelnden dampfförmigen Produkte sofort mit so viel Sauerstoff als möglich vereinigen oder verbrennen. Da das Holz aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können die Produkte, welche sich bei der vollständigen Verbrennung des Holzes ergeben, nur Kohlensäure und Wasser sein.

Schließt man Holz in entsprechend geformte Gefäße ein und erhitzt es, so kann infolge des Fehlens von Sauerstoff keine Verbrennung stattfinden, sondern es stellt sich jener Vorgang ein, welchen man mit dem Namen »trockene Destillation« bezeichnet. Bei der trockenen Destillation wirken die Elementarbestandteile des Holzes: Kohlenstoff, Wasserstoff und chemisch gebundener Sauerstoff aufeinander und die Art der hierbei entstehenden Verbindungen hängt vor allem von der Temperatur und der Zeit ab, welche vom Beginne der Operation an verläuft, bis der Inhalt der Gefäße auf diese Temperatur gebracht ist. Auch die geringen Mengen von Stickstoff, welche im Holze enthalten sind, treten in gewisse Verbindungen ein, die als Produkte der trockenen Destillation bezeichnet werden.

Nimmt man nämlich die trockene Destillation in der Weise vor, daß man das Holz so langsam erwärmt, daß die Temperatur innerhalb eines Zeitraumes von mehreren Stunden höchstens auf 350° C steigt, so erhält man Destillationsprodukte, welche fast sämtlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest sind; erst wenn man die Temperatur von 350° C überschreitet, treten auch Verbindungen, welche bloß aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, in reichlicherer Menge auf.

In ganz anderer Weise gestaltet sich der Vorgang, wenn man das Holz so rasch als nur möglich auf eine sehr hohe Temperatur bringt, wie dies geschieht, wenn man klein gespaltenes Holz in einen stark glühenden Eisenzylinder schiebt und diesen bis auf eine Öffnung, welche zur Abfuhr der Destillationsprodukte dient, verschließt. Unter diesen Verhältnissen verläuft der Vorgang der trockenen Destillation in der Weise, daß sich hauptsächlich Produkte bilden, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind.

Der größte Unterschied, welcher zwischen der Art der Zersetzung des Holzes durch langsames und durch rasches Erwärmen besteht, ergibt sich aus einem Versuche Violettes am deutlichsten: 100 Gewichtsteile Holz, welche langsam erhitzt wurden, bis endlich nach 6 Stunden die Temperatur von 432° C erreicht war, lieferten 18·87 Gewichtsteile Kohle, während 100 Gewichtsteile desselben Holzes, nachdem sie in ein schon auf 432° C erwärmtes Gefäß gebracht wurden, nur 8·96 Gewichtsteile Kohle, also weniger als die Hälfte der beim erstmaligen Versuche erzielten Kohlenmenge lieferten.

Da die im Holze vorhandenen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff nicht hinreichend sind, um allen im Holze enthaltenen Kohlenstoff in flüchtige Verbindungen überzuführen, muß notwendigerweise dieser Rest des Kohlenstoffes als Kohle in dem Destillationsgefäße zurückbleiben und sohin ergibt sich, in welcher Weise man auch die De-

stillation geführt hat, in den Gefäßen ein Rückstand, welcher aus »Kohle« besteht. Es sei schon hier bemerkt, daß man, abgesehen von den Aschenbestandteilen des Holzes, welche mit der Kohle in den Destillationsgefäßen hinterbleiben, die Kohle nicht als reinen Kohlenstoff betrachten darf, sondern stets nur als einen Körper, welcher neben sehr großen Mengen von Kohlenstoff immer eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und zwar um so mehr, je weniger hoch die Temperatur während der ganzen Operation gesteigert wurde.

Die Verwertung des Holzes durch trockene Destillation ist unstreitig jenes Verfahren, nach welchem durch Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege der größte Gewinn gezogen werden kann und es ist deshalb nötig, die hierbei stattfindenden Vorgänge sehr eingehend zu schildern. Weil die trockene Destillation des Holzes nach dem Verfahren, welches die schnellstmögliche Zersetzung des Holzes durch sehr rasches Erhitzen bezweckt, nur in einem gewissen speziellen Falle wichtig ist, nämlich dann, wenn es sich um die Darstellung von Leuchtgas aus dem Holze handelt, wollen wir vorerst das Verhalten des Holzes in dem Falle schildern, in welchem man die trockene Destillation langsam ausführt.

Bringt man Holz in ein geschlossenes Gefäß, welches mit einem Abzugsrohre für die Destillationsprodukte versehen ist, und erwärmt es in der Weise, daß die Temperatur der ganzen Holzmasse so gleichmäßig als nur möglich gesteigert wird, so wird vorerst das bloß mechanisch gebundene Wasser ausgetrieben und man kann das Holz bis auf etwa 170° C erhitzen, ehe es sich zu zersetzen beginnt.

Wenn es sich darum handelt, die trockene Destillation des Holzes so zu leiten, daß hierbei auf die größtmögliche Ausbeute an Kohle Rücksicht genommen wird, so ist es sehr wichtig, anfangs das Holz nur sehr mäßig zu erwärmen, um vorerst alles mechanisch gebundene Wasser auszutreiben. Ist nämlich in gewissen Partien des Holzes noch Wasser vorhanden, während andere schon verkohlt sind, so wirkt

der glühende Kohlenstoff zersetzend auf den Wasserdampf ein, es entstehen Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und die Ausbeute an Kohle wird hierdurch vermindert.

Da das Holz bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so ist bei der Verarbeitung größerer Mengen von Holz durch trockene Destillation selbst bei der größten Vorsicht nicht zu umgehen, daß der eben geschilderte Vorgang eintritt, und man muß daher bestrebt sein, ihn wenigstens in so geringem Maße als nur möglich eintreten zu lassen, was, wie erwähnt wurde, durch sehr langsames Steigern der Wärme geschehen kann.

Sobald die Temperatur von 170° C nur um Weniges überschritten wird, beginnt die Zersetzung der Holzsubstanz selbst; wenn diese so verlaufen würde, daß der vorhandene Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff zu Wasser vereinigte, so würde man eine Ausbeute an Kohle erhalten, welche 40% des Holzgewichtes ausmacht. Wie erwähnt, ist dies aber nicht der Fall, sondern es gruppieren sich alle drei Elementarbestandteile des Holzes zu verschiedenen Verbindungen.

Während bis zu 150° C aus dem Holze nur Wasser abdestilliert, zeigt sich bei 160° C die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt, sie besitzt einen eigentümlichen aromatischen Geruch und kaum merkbaren bitteren Geschmack. Die Menge der aus dem Holze zwischen 150 und 160° entweichenden flüchtigen Produkte beträgt schon 2% vom Gewichte des wasserfreien Holzes; zwischen 160 und 170° C steigert sie sich schon auf 5·5%, zwischen 170 und 180° C auf 11·4% usw., bis bei 280° C schon 63·8% flüchtiger Stoffe entwichen sind und der Retorteninhalt demnach nur mehr 36·2% vom ursprünglichen Holzgewichte beträgt.

Jene Produkte, welche sich aus dem Holze innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen von 150 bis 280° C bilden, sind die wertvollsten unter den bei der trockenen Destillation zu erhaltenden und sie bestehen hauptsächlich aus Säuren, welche der Reihe der sogenannten fetten Säuren

angehören; mit Sicherheit hat man nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure und Kapronsäure; es ist wahrscheinlich, daß die höheren Glieder dieser Säurereihe bei der trockenen Destillation des Holzes erst bei höheren Temperaturen entstehen, während anfangs hauptsächlich Essigsäure gebildet wird.

Neben diesen Säuren tritt als ein gleichfalls sehr wichtiges Produkt der trockenen Destillation der Methylalkohol auf, auch bildet sich anfänglich eine gewisse Menge Kohlensäure, der sich in dem Maße, in welchem die Temperatur steigt, auch Kohlenoxyd beimengt.

Außer den genannten Körpern, die zwischen 150 und 280° C entstehen, tritt aber noch eine Reihe anderer auf, die teils durch die Wechselwirkung der neugebildeten Verbindungen aufeinander zustande kommen, teils aber auch dadurch entstehen, daß die Temperatur an manchen Stellen der in Zersetzung begriffenen Holzmasse viel höher steigt und die weitere Zersetzung der dampfförmigen Produkte veranlaßt. Weil diese Produkte weniger Wert haben als die Säuren und der Methylalkohol, ergibt sich hieraus neuerdings ein Hinweis darauf, daß in dem Falle, wo es sich um die Gewinnung der letztgenannten Produkte handelt, die Temperatur in den Destillationsgefäßen so gleichmäßig als möglich gesteigert werden soll. Da wir bei der Schilderung der Darstellung des Holzes auf diese Zersetzungsprodukte ausführlich zurückkommen müssen, sei hier nur erwähnt, daß dieselben hauptsächlich aus Azeton, Furfurol usw. bestehen.

Mit der Erreichung der Temperatur von 280° C ist eine Periode eingetreten, welche man in bezug auf die bei der Zersetzung des Holzes durch Wärme entstehenden Produkte gewissermaßen als einen Wendepunkt betrachten kann; es bilden sich von dieser Temperaturgrenze an nur mehr geringe Mengen von Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und nunmehr treten hauptsächlich Kohlenwasserstoffverbindungen auf; es bildet sich Sumpfgas, Äthylen, Azethylen, Butylen und diese

Periode der Gasbildung dauert ungefähr, bis die Temperatur auf 350° C gestiegen ist.

Die Menge der flüchtigen Produkte, welche sich zwischen 280 und 350° C aus dem Holze entwickeln, ist dem Gewichte nach gering zu nennen, weil wie erwähnt, bis zu 280° C beiläufig 63·8%, bis zu 350 aber 70·3% flüchtiger Stoffe entweichen, so daß innerhalb der 70° C von 280 bis zu 350° C nur 6·5 Gewichtsprozente an Destillationsprodukten abgehen. In bezug auf den Raum, welche diese aber einnehmen, bilden sie das größte Quantum aller während der trockenen Destillation entstehenden Körper, weil sich aus 1 Volumen Holz etwa 80 bis 90 Volumen Gas entwickeln können und der größte Teil dieser Gasmenge auf die zwischen 280 und 350° C liegende Zersetzungsperiode entfällt.

Schon von 350° C angefangen beginnen die Destillationsprodukte zu verflüchtigen, welche nach der Verdichtung dickflüssig und breiartig erscheinen und fast gänzlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, welche bei gewöhnlicher Temperatur teils flüssig, teils fest sind; diese Produkte sind Benzol, Toluol, Karbolsäure, Paraffin. An Gasen tritt bei den höheren Temperaturen fast nur Sumpfgas und Wasserstoff auf und man kann für die gewöhnlichen Fälle die Zersetzung des Holzes durch Wärme bei einer Temperatur von etwa 400° C als abgeschlossen betrachten, weil bei höheren Temperaturen nur mehr eine verhältnismäßig geringe Menge von Destillationsprodukten gewonnen wird.

Bis zur Temperatur von 400° C erhält man nämlich etwa 81% flüchtiger Stoffe aus dem Holze; von 400° C angefangen bis zu 1500° C nur 82·7%, somit nur eine Mehrausbeute von 1·7%.

Man kann nach der eben gegebenen Darstellung hauptsächlich drei Perioden der Zersetzung des Holzes durch Wärme unterscheiden, und zwar verdampft bis 150° fast nur das im Holze vorhandene Wasser, dann folgt von 150° C bis 280° C die Periode der saueren wässerigen Produkte, von 280 bis zu 400° C die Periode der gasförmigen Produkte

und der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe. Man darf sich aber die eben angegebenen Temperaturgrenzen nicht als absolute vorstellen, sondern nur als solche, welche eine beiläufige Abgrenzung der Destillationsprodukte voneinander geben; selbst bei Versuchen im ganz kleinen Maßstabe und unter Anwendung sehr genau regulierbarer Wärmequellen tritt an den verschiedenen Stellen der Holzmasse die Zersetzung nicht gleichmäßig ein und daher treten schon bei Temperaturen, welche unter der eigentlichen Grenze jener Periode liegen, welche wir als die Periode der Gasentwicklung bezeichnet haben, Gase in ziemlichen Mengen auf und dem wässerigen Destillate sind auch schon Tropfen der dickflüssigen Produkte (Teer) beigemengt, welche erst in reichlicher Menge gegen Ende der ganzen Destillation auftreten.

Weil bei langsam gesteigerter Temperatur die Zersetzung des Holzes in der Weise verläuft, daß sich sowohl die sauren Verbindungen als auch die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Zeitabschnitten bilden und auch die Ausbeute an guten Kohlen die größte ist, welche sich überhaupt erzielen läßt, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß nur jenes Verfahren der trockenen Destillation des Holzes, wobei die Temperatur sehr allmählich gesteigert wird, für die Praxis empfehlenswert ist.

Wir verdanken dem französischen Chemiker Violette eine Reihe ausgezeichnet ausgeführter Untersuchungen über die Veränderungen, welche das Holz in der Wärme erleidet, diese Untersuchungen wurden seinerzeit ganz besonders zu dem Zwecke ausgeführt, zu ermitteln, unter welchen Verhältnissen die für die Pulverfabrikation geeignetste Kohle entsteht. Violette verwendete für seine Versuche Faulbaumholz, welches eine zur Pulverfabrikation besonders geeignete Kohle liefert; man kann aber diesen Versuchen ziemlich allgemeine Gültigkeit für jede Holzgattung zuschreiben, weil die Zusammensetzung des vollkommen trockenen Holzes bei allen Holzgattungen die gleiche ist und nur die Menge der in dem Holze vorhandenen Extraktivstoffe unwesentliche Unter-

Veränderungen des Holzes bei höheren Temperaturen.

Nach Violette.

Nr.	Gewichtsverlust beim Trocknen bei 150° C	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde, in Grad Celsius	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes entwickelten flüchtige Stoffe	100 Gewichtsteile des wasserfreien Holzes ergaben an Rückstand im Destillationsgefäße	
1	15·00	160	2·00	98·00	Bräunde (1–10)
2	17·17	170	5·45	94·55	
3	14·04	180	11·41	88·59	
4	14·36	190	18·01	81·99	
5	17·28	200	22·90	77·10	
6	15·40	210	26·86	73·14	
7	15·80	220	32·50	67·50	
8	12·73	230	44·63	55·37	
9	15·58	240	49·21	50·79	
10	13·16	250	51·33	49·57	
11	14·76	260	58·77	40·23	
12	12·91	270	62·86	37·14	
13	14·94	280	63·84	36·16	Rotkohlen (13–18)
14	14·43	290	65·91	34·09	
15	13·69	300	66·39	33·61	
16	12·54	310	67·13	32·87	
17	12·52	320	67·77	32·23	
18	14·48	330	68·23	31·77	
19	14·38	340	68·47	31·53	Schwarzkohlen (19–27)
20	16·37	350	70·34	29·66	
21	12·98	432	81·13	18·87	
22	13·90	1023	81·25	18·75	
23	13·90	1100	81·60	18·40	
24	13·84	1250	82·06	17·94	
25	14·60	1300	82·54	17·46	
26	14·60	1500	82·60	17·31	
27	14·60	Schmelzpunkt des Platins	85·00	15·00	

Gasabscheidungen aus dem Holze während seiner Verkohlung.

Periode der Verkohlung	1. Beginn der Operation Wasserabgabe	2. Erste Periode der Gasentwicklung (sauerstoffhaltige Gase)	3. Beginn der Kohlenwasserstoffentwicklung	4. $C_m H_n$-Gase	5. Dissoziationsperiode	6. Periode des Wasserstoffgases
Temperatur . . Grad	150—200	200—280	280—380	380—500	500—700	700—900
Kohlenstoff in der Kohle in Prozent	60·0	68·0	78·0	84·0	89·0	91·0
Unkondensierbarer Teil der sich entwickelnden Gase (in Volumen-Proz.): Kohlensäure .	68·0	66·5	35·5	31·5	12·2	0·4
Kohlenoxyd .	30·5	30·0	20·5	12·3	24·5	9·6
Wasserstoff . .	0·0	0·2	5·5	7·5	42·7	80·7
Kohlenwasserst.	2·0	3·3	36·5	48·7	20·4	8·7
Brennwert von 1 m^3 Gas in Kalorien	1100	1210	3920	4780	3630	3160
Kondensierbare Teile des Gases	Wasserdampf	Wasserdampf und Essigsäure	Essigsäure, Holzgeist und leichte Teere	Große Mengen schwerer, dickflüssiger Teere	Große Mengen schwerer, dickflüssiger Teere (paraffinhaltig)	Fast gar keine Kondensate
Bemerkungen	Sehr wenig Gas; Bedeutende Gewichtsabnahme in verkohlbarem Material		Große Gasvolumina; Gas brennt mit weißer Flamme		Spärliche Gasmengen	Nur sehr wenig Gas

schiede in den Ergebnissen bei den einzelnen Holzgattungen hervorrufen dürfte.

Aus der Tabelle (S. 44), in welcher die Mengen der Destillationsprodukte und die Beschaffenheit der gewonnenen Kohlen angegeben sind, läßt sich in der Praxis leicht ermitteln, bis zu welcher Temperatur das Erhitzen gesteigert werden muß, um die besten Ausbeuten an Holzessig, Teer und Schwarzkohle zu erzielen. Weil man diese auch dann erhält, wenn man das Holz anfangs langsam bis auf etwa 300° C erhitzt und dann die Temperatur schnell bis auf etwa 400 bis 430° steigert, so ist auch in dem Falle, in welchem auf die Darstellung guter Schwarzkohle das Schwergewicht gelegt wird, die gleichzeitige Gewinnung von Holzessig möglich.

Neuere Untersuchungen über die Vorgänge bei der trockenen Destillation des Holzes verdanken wir E. Juon und P. Klason, G. v. Heidenstam und E. Norlin. Juon (mitgeteilt in »Stahl und Eisen«, 1907) untersuchte die bei der Destillation auftretenden Gase und unterscheidet darnach sechs verschiedene Perioden, wie die Tabelle S. 45, die sich auf die Destillation von Nadelholz in einem Verkohlungsapparate bezieht, zeigt.

Bis zu 280° entweichen mithin fast nur Wasserdämpfe, denen sich erst im Intervall 200—280° etwas Essigsäure beimengt. Auch die Gasmengen, die gleichzeitig auftreten, sind nicht bedeutend, sie bestehen hauptsächlich aus Kohlensäure und Kohlenoxyd neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen. In der dritten Phase, 280—380°, treten dann auch größere Mengen Wasserstoff und besonders Kohlenwasserstoffe auf. Dadurch erhöht sich der Brennwert der Gase bedeutend und es wird nun auch neben Essigsäure, Holzgeist und leichter Teer abgeschieden. In der vierten Phase, die das Temperaturintervall von 380 bis 500° umfaßt, nimmt die Menge der Kohlensäure und des Kohlenoxydes noch weiter ab, dafür steigt der Gehalt der Gase an Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff, mithin auch ihr Brennwert. Die Gasmenge selbst ist — gleichwie in der

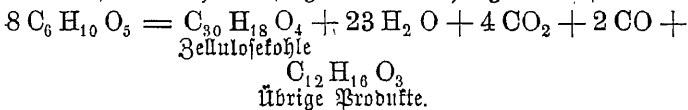
vorhergehenden Periode der Verkohlung — bedeutend und es werden bedeutende Mengen eines dickflüssigen Teeres kondensiert.

Wird die Erhitzung noch weiter fortgeführt, wie dies bei der Meilerverkohlung der Fall ist, so erfährt die Menge des entstehenden Wasserstoffes noch eine Vermehrung, auch nimmt der Kohlenstoffgehalt der hinterbleibenden Holzkohle noch weiter zu. Die Menge der Kohlenwasserstoffe tritt dagegen zurück und auch der Brennwert der Gase nimmt ab. Bis 700° gehen noch große Mengen Teer mit Paraffin über, bei noch höherer Temperatur vermindert sich die Menge der Kondensate und auch die abgespaltenen Gasmengen werden sehr klein.

Wichtig ist die Beobachtung Juons, daß die Kohlenwasserstoffe, die sich in dem Apparate noch weiter bilden, wenn man die Verkohlung bei Temperatur von 380 bis 400° unterbricht, von der Holzkohle absorbiert werden. Es handelt sich jedoch hier nicht bloß um eine physikalische Absorption, sondern gleichzeitig wird — wahrscheinlich in Berührung mit der glühenden Kohle — der Kohlenwasserstoff unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt. Dadurch ist es möglich, den Kohlenstoffgehalt um 5 bis 6% zu erhöhen.

Klason, v. Heidenstam und Norlin (Zeitschrift für angewendete Chemie, 1909) unterwarfen Zellulose in einem Versuchsapparate der trockenen Destillation. Sie gelangten zu den folgenden Ergebnissen:

1. Die Verkohlung der Zellulose ist hauptsächlich eine Reaktion, die nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$8\,C_6H_{10}O_5 = \underset{\text{Zellulosekohle}}{C_{30}H_{18}O_4} + 23\,H_2O + 4\,CO_2 + 2\,CO + \underset{\text{Übrige Produkte.}}{C_{12}H_{16}O_3}$$

2. Die Schnelligkeit, womit diese Reaktion verläuft, ist unterhalb 270° gering, wird aber dann sehr groß.

3. Die trockene Destillation der Zellulose bei dieser Temperatur stellt eine exothermische Reaktion dar. Die frei-

werdende Wärme beträgt etwa 5% von der Verbrennungswärme der Zellulose.

4. Die sich bei der trockenen Destillation entwickelnden Gase besitzen eine Verbrennungswärme, die etwa 3·5% von jener der Zellulose beträgt. Diese Gase enthalten keinen Wasserstoff und keine aromatischen Kohlenwasserstoffe.

5. Methylalkohol bildet sich bei der trockenen Destillation der Zellulose nicht.

6. Die Zellulosekohle und Holzkohle aus den Öfen haben fast dieselbe Zusammensetzung wie Steinkohle, die Meilerkohle dagegen dieselbe Zusammensetzung wie Anthrazit.

Birken- und Buchenzellulose geben mehr Essigsäure als Baumwollen-, Fichten- und Kiefernzellulose.

Zunächst sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Versuche mit reiner Zellulose durchgeführt wurden, zu dem Zwecke, die Zersetzung dieser zu studieren. Darauf ist auch die Angabe in Punkt 5, daß kein Methylalkohol gebildet wurde, zurückzuführen, dieser entsteht aus dem Ligin. Sehr wichtig ist die in Punkt 3 enthaltene Angabe, daß oberhalb 270° der Prozeß exothermisch verläuft. Während also bis zur Erreichung der Temperatur von 270° die Zufuhr von Wärme nötig ist, geht dann der Prozeß unter Wärmeabgabe von selbst weiter. Darauf ist es zurückzuführen, daß oft nach dem Erreichen der Temperatur von 270° die Gasentwicklung sehr stürmisch wird, besonders dann, wenn die Anwärmeperiode langsam verlief und sich viel noch fast unzersetztes, doch schon auf 270° erwärmtes Holz ansammelte. Das »Schlagen« der Meiler ist auf diese Erscheinung zurückzuführen, die auch große Wichtigkeit für die Konstruktion der Öfen, besonders für die Gasabfuhr und die Vorrichtungen zur Verdichtung der Gase besitzt.

Die Eigenschaften der Holzkohlen.

Für welchen Zweck auch die durch Verkohlung des Holzes gewonnenen Kohlen verwendet werden sollen, eine wesentliche Eigenschaft, welche man von einer guten Kohle

verlangt, ist die der gleichmäßigen Beschaffenheit. Leider ist es weit schwieriger als man glauben sollte, diese vollständige Gleichförmigkeit der Kohlen zu erzielen, die Ursache liegt in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes, beziehungsweise der Holzkohlen selbst.

Man findet daher in Gefäßen, in welchen die Verkohlung einer größeren Menge Holz in ziemlich kurzer Zeit durchgeführt wurde, nicht selten neben Stücken von glänzend schwarzer klingender Kohle auch solche, welche noch ganz entschiedene Rotkohlen sind, ein Beweis dafür, daß sie nicht auf jene Temperatur erwärmt wurden, welche zur Bildung von Schwarzkohle erforderlich ist. Noch schwieriger als in geschlossenen Gefäßen ist es, in Meilern die gleichförmige Temperatur zu erzielen und man kann in einem ausgebrannten Meiler oft Holz in allen Stadien der Zersetzung durch Wärme beobachten.

Um dieser Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der Kohle so viel als möglich auszuweichen, soll man es daher zur Regel machen, immer nur Scheite oder Äste von ziemlich gleichem Durchmesser und gleichem Trockenheitsgrade gleichzeitig der Verkohlung zu unterziehen, und das Holz in den Destilliergefäßen oder Meilern so zu schichten, daß jedes Holzstück so viel als möglich von den heißen Dämpfen und Gasen, welche sich aus dem zuerst zersetzten Holze entwickeln, umspült wird.

Es ist abermals eine umfassende Untersuchung Violettes, welche uns über die chemische Beschaffenheit jener Zersetzungsprodukte des Holzes, die man mit dem Gesamtnamen Holzkohle bezeichnet, Aufschluß gegeben hat. Nach den betreffenden Analysen lassen sich diese Produkte in vier Gruppen gliedern und wir können die aus dem Röstholz hervorgehenden Produkte ihrer Farbe nach als rote, braune, mattschwarze und glänzend schwarze Kohle bezeichnen. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Endglieder dieser Gruppe ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	Erhitzt bis	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff und Verlust	Asche
Trockenes Holz . .	150°	47·5105	6·1200	46·2900	0·0800
Röstholz	260°	67·8905	5·0380	23·4935	0·5595
Rote Kohlen. . .	280°	72·6395	4·7050	22·0975	0·5680
Braune Kohlen. .	320°	73·5735	4·8305	21·0860	0·5185
Mattschw. Kohlen .	340°	75·2020	4·4065	19·9620	0·4775
Glänzend schwarze Kohlen	432°	81·6435	1·9610	15·2455	1·1625

Wie schon aus dieser Zusammenstellung, noch mehr aber aus der vollständigen Untersuchungsreihe, welche wir unten folgen lassen, ersichtlich ist, geht die Zersetzung des Holzes nicht in der Weise vor sich, daß unter gleichmäßiger Zunahme des Kohlenstoffgehaltes auch eine eben so stetige Abnahme im Gehalte an Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet, was eben darauf hinweist, daß in den bei gewissen Temperaturen in den Kohlen vorhandenen Verbindungen die chemischen Affinitäten zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verschieden groß sind, und je nachdem eine derselben überwiegt, bei weiterer Temperaturerhöhung eine größere Menge des einen oder des anderen Körpers in Form von flüchtigen Verbindungen in Freiheit gesetzt wird. Wie aus dem Verhalten von Kohle, welche über 1500° C bis zur Schmelzhitze des Platins erhitzt wurde (vergleiche die folgende Tabelle), ersichtlich, ist die Affinität des Wasserstoffes zum Kohlenstoffe in dieser hohen Temperatur weit höher als die des Sauerstoffes, indem auf 95·5170% Kohlenstoff noch immer die verhältnismäßig große Menge von 0·6215% Wasserstoff (gegen ursprünglich 6·1200%) und die kleine Menge von 0·9360% Sauerstoff (gegen ursprünglich 46·290%) im trockenen Holze vorhanden ist.

Auf die Beobachtung Juons, daß die Kohle in Meileröfen kohlenstoffreicher wird, wenn man nach dem Entweichen der Feuchtigkeit und der sauerstoffreichen sauren Destillate sämtliche Öffnungen des Ofens dicht verschließt,

Chemische Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen erzielter Kohlen.

(Nach Violette.)

Nr.	Temperatur, welcher das Holz ausgesetzt wurde Grad Celsius	100 Teile der Rückstände in den Destillationsgefäßen Brände bis Schwarzkohlen ergaben an			
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff, Verlust	Asche
1	150	47·5105	6·1200	46·2900	0·0800
2	160	47·6055	6·0645	46·2710	0·0850
3	170	47·7750	6·1950	45·9535	0·0980
4	180	48·9360	5·8400	45·1230	0·1170
5	190	50·6145	5·1150	44·0625	0·2215
6	200	51·8170	3·9945	43·9760	0·2265
7	210	53·3735	4·9030	41·5380	0·2000
8	220	54·5700	4·1505	41·3936	0·2170
9	230	57·1465	5·5080	37·0470	0·3145
10	240	61·3070	5·5070	32·7055	0·5150
11	250	65·5875	3·8100	28·9670	0·6320
12	260	67·8905	5·0380	26·4935	0·5595
13	270	70·4535	4·6415	24·1920	0·8555
14	280	72·6395	4·7050	22·0975	0·5680
15	290	72·4940	4·9810	21·9290	0·6100
16	300	73·2360	4·2540	21·9620	0·5690
17	310	73·6330	3·8295	21·8125	0·7440
18	320	73·5735	4·8305	21·0860	0·5185
19	330	73·5515	4·6260	21·3330	0·4765
20	340	75·2020	4·4065	19·9620	0·4775
21	350	76·6440	4·1360	18·4415	0·6130
22	—	81·6435	1·9610	15·2455	1·1625
23	432	81·9745	2·2975	14·1485	1·5975
24	1020	83·2925	1·7020	13·7935	1·2245
25	1110	88·1385	1·4150	9·2595	1·1990
26	1350	90·8110	1·5835	6·4895	1·1515
27	1500	94·5660	0·7395	3·8405	0·6640
28	über 1500	96·5170	0·6215	0·9360	0·9455

Zusammensetzung der Holzdestillationsprodukte.

(Nach Juon.)

	Aus Meileröfen						Aus Meilern					
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ Stickstoff)	Asche	Spez. Gewicht in Pulver	Spez. Gewicht in Stücken	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ Stickstoff)	Asche	Spez. Gewicht in Pulver	Spez. Gewicht in Stücken
Birkenkohle												
maximal	76·80	3·83	21·14	1·26	1·47	0·43	94·26	5·74	11·06	1·52	—	0·41
minimal	70·48	3·15	17·46	0·56	1·40	0·39	80·23	1·54	3·15	0·77	—	0·40
Mittel .	75·08	3·49	19·83	0·90	1·46	0·40	87·84	2·94	8·00	1·22	1·52	0·41
Fichtenkohle												
maximal	82·70	8·56	23·26	1·66	1·42	0·36	96·24	3·46	14·34	2·08	—	0·31
minimal	68·41	2·57	12·58	0·96	1·38	0·25	80·12	1·25	3·55	0·96	—	0·24
Mittel .	75·58	4·13	17·17	1·24	1·40	0·27	88·12	2·53	8·14	1·21	1·51	0·28
Tannenkohle												
maximal	73·82	3·82	21·36	1·51	1·40	0·23	93·16	4·52	8·35	1·60	—	0·22
minimal	73·12	3·25	19·84	0·72	1·35	0·19	88·08	1·25	4·13	1·44	—	0·18
Mittel .	73·41	3·45	20·63	1·26	1·38	0·215	89·71	2·31	6·52	1·40	1·49	0·215

haben wir schon hingewiesen. (Siehe S. 46.) Für die chemische Zusammensetzung russischer Holzkohlen fand der eben genannte Forscher (Stahl und Eisen, 1904) die folgenden Zahlen, die Mittel aus mehreren Analysen bilden:

Zur ungefähren Berechnung der Verteilung des ursprünglichen Kohlenstoffes in den Erzeugnissen sei — nach Dammer — erwähnt, daß aus 1 m^3 Fichtenholz im Gewichte von 369 *kg* lufttrocken mit 20% Wasser im Durchschnitte 0·71 m^3 ganzstückige Holzkohle mit 75% Kohlenstoff im Gewichte von je 162·2 *kg* pro Kubikmeter und daneben auf je 100 *kg* Holzkohle noch erhalten wird:

- 2·5 *kg* Brände (am Boden des Ofens),
- 4·0 *kg* Holzkohlenklein (Pulver und Staub),
- 22·0 *kg* diverse Teere, Pech, Bodenbruch und Ansätze und
- 188·0 *kg* Holzessig als Hauptbestandteil der entweichenden Gase (neben Wasser).

Berücksichtigt man die chemische Zusammensetzung dieser Produkte, so gelangt man zu der folgenden Kohlenstoffbilanz:

Zugang:

Kohlenstoff im Holz:

1 m^3	Holz à 369 *kg* mit . . .	42·15% C =	152·58 *kg* C

Abgang:

115·0 *kg*	Holzkohle mit . . .	75·00% C =	86·25 *kg* C
2·9 *kg*	Brände mit	56·75% C =	1·64 *kg* C
4·6 *kg*	Kohlenklein mit . .	77·85% C =	3·58 *kg* C
25·3 *kg*	div. Teerarten mit .	50·54% C =	12·79 *kg* C
216·2 *kg*	Holzessig mit . . .	0·92% C =	1·98 *kg* C
	Der Rest des eingeführten Kohlenstoffes muß sich auf die Gase verteilen; folglich enthalten die Gase insgesamt		46·34 *kg* C
			152·58 *kg* C

Die physikalischen Eigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Kohlen weichen weit voneinander ab; da es diese Verschiedenheiten sind, welche die Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit der Kohlen für gewisse Zwecke bedingen, müssen wir uns etwas näher mit ihnen beschäftigen. Wenn wir es versuchen, die Eigenschaften der bei verschiedenen Temperaturen erzielten Kohlen im allgemeinen festzustellen, so gelangen wir zu folgenden Sätzen:

1. Je höher die Temperatur war, bei welcher eine Kohle dargestellt wurde, desto größer wird ihr spezifisches Gewicht; 2. desto dunkler wird ihre Farbe; 3. desto besser leitet sie Wärme und Elektrizität; 4. desto weniger Wasser vermag sie zu absorbieren; 5. desto höher ist die zu ihrer Entzündung erforderliche Temperatur; 6. um so mehr nähert sie sich in bezug auf ihren Heizwert dem reinen Kohlenstoff.

Spezifisches Gewicht der bei verschiedenen Grad Celsius dargestellten Kohlen:

Nach Violette

Kohle von Faulbaumholz

Temperatur	Spez. Gewicht
150	1·507
170	1·490
190	1·470
210	1·457
230	1·416
250	1·413
270	1·402
290	1·406
310	1·422
330	1·428
350	1·500
440	1·709
1025	1·841
1250	1·862
1500	1·869

NB. Die Kohlen waren durch Einlagern in Wasser von Luft befreit.

Nach Hassenfratz

Kohle von	Spez. Gewicht
Birke . . .	0·203
Esche . . .	0·200
Rotbuche . .	0·187
Weißbuche . .	0·183
Ulme . . .	0·180
Rottanne . .	0·176
Ahorn . . .	0·164
Eiche . . .	0·155
Birnbaum . .	0·152
Ellern . . .	0·135
Linden . . .	0·160

NB. Die Kohlen waren mit Luft erfüllt.

Diese und die nachfolgenden Tabellen geben die Zahlenbelege für die Richtigkeit der oben aufgestellten Sätze.

Absorptionsfähigkeit der bei verschiedenen Grad Celsius dargestellten Kohlen		Entzündungstemperatur der bei verschiedenen Grad Celsius dargestellten Kohlen	
Temperatur	Wasseraufnahme	Temperatur	Entzündungs-Temperatur
150° C	20—21%	260—280° C	340—360° C
200° C	10—11%	290—350° C	360—370° C
250° C	7— 8%	432° C	400° C
300° C	7— 8%	1000—1500° C	600—800° C
350° C	5— 6%	2500° C	1200° C
400° C	4— 5%		
1000° C	4— 5%		
1500° C	2— 3%		

Anmerkung: 432° C = Schmelzpunkt des Antimons, 1020° des Silbers, 1100° des Kupfers, 1250° des Goldes, 1300° des Stahles, 1500° des Eisens, 2500° des Platins.

Über die Volumsverminderung des Holzes bei der Umwandlung in Kohle geben folgende Zusammenstellungen Aufschluß:

100 Volumen Holz von		Nach Beschoren	Nach Berg
		Volumen Kohle	
Eiche	geben	71·8	52·655
Rotbuche . . .	»	73·0	52·655
Birke	»	68·5	65·68
Weißbuche . . .	»	57·2	
Föhre	»	63·6	60·64
Fichte	»		65·74

Nach Hjelm findet die Volumsverminderung des Holzes bei der Verkohlung in folgender Weise statt:

Holz von der	Zustand	verliert in Prozenten an		
		Länge	Breite	Dicke
Eiche	trocken	15·00	25·0	25·0
»	grün	12·50	12·5	25·0
Birke	trocken	13·75	25·0	25·0
»	grün	17·50	25·0	25·0
Fichte	trocken	18·75	25·0	25·0
»	grün	18·75	25·0	25·0
Tanne	trocken	15·00	25·0	25·0
»	grün	13·75	12·5	—

Eine zwischen 270 und 300° C dargestellte Kohle (Rotkohle) ist nur wenig hygroskopisch, sie entzündet sich schon bei niederer Temperatur und enthält nach der auf S. 55 angeführten Analyse noch den größten Teil des im ursprünglichen Holze vorhanden gewesenen Wasserstoffes und etwa die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes an Sauerstoff; sie wird daher in einem Gemisch, welches Körper enthält, die beim Erwärmen leicht Sauerstoff abgeben (Salpeter), eine sehr große Menge gasförmiger Produkte liefern, die infolge der hohen Temperatur, welche beim Verbrennen entsteht, rasch eine gewaltige Spannkraft erlangen; Schießpulver, welches Rotkohle enthält, verbrennt, da es überdies auch sehr fein gekörnt wird, unter allen Pulversorten am schnellsten und daher ist die Rotkohle die zur Fabrikation von Jagdpulver geeignetste Kohle.

Kohle, welche bei hoher Temperatur dargestellt wurde, ist schwer entzündlich, enthält nur mehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, verbrennt infolge dessen auch langsamer unter geringerer Gasentwicklung und bei niedrigerer Temperatur; sie eignet sich zur Darstellung von Schießpulver, welches seine Triebkraft auf einen längeren Zeitraum verteilen soll, z. B. für Pulver, welches in gezogenen Gewehren verwendet werden soll (Scheibenpulver), ferner für Sprengpulver und Kanonenpulver, wobei noch durch die

Zusammensetzung des Pulversatzes und die Größe der Körnung die Geschwindigkeit des Verbrennens geregelt werden kann.

Welche Kohle für Metallarbeiter die geeignetste sein wird, ist aus den angeführten Eigenschaften der verschiedenen Kohlen leicht zu entnehmen; der Metallarbeiter bedarf einer in kleinem Raume viel Brennstoff enthaltenden — somit dichten und viel Wärme gebenden — das ist viel Kohlenstoff enthaltenden Kohle; beide Eigenschaften finden sich in einer bei sehr hoher Temperatur dargestellten Kohle vereinigt. Da in den Meilern die Temperatur gewisser Kohlepartien bis zur Weißglut steigt, so werden derartige Kohlen für die Metallarbeiter, und ganz besonders für den Hochofenbetrieb die geeignetsten sein.

Eine sehr wichtige Eigenschaft der Kohle ist jene, große Mengen von gasförmigen Körpern in ihre Poren aufzunehmen und darin stark zu verdichten, eine Eigenschaft, welche sie übrigens mit anderen stark porösen Körpern teilt. Die Absorptionsfähigkeit der Holzkohle für Wasserdampf geht aus den oben angeführten Zahlenbelegen hervor; nach Saussure absorbiert die Kohle des Buchsbaumholzes 9·25 Volumen Sauerstoff und 7·5 Volumen Stickstoff; eine in trockenen Räumen eingelagerte Kohle wird daher im Laufe der Zeit eine ansehnliche Quantität von Luft in ihren Poren verdichten und brennt infolgedessen beim Entzünden lebhafter als frisch bereitete Kohle. Das explosionsartige Zerplatzen größerer Stücke langgelagerter Kohle bei raschem Erhitzen ist aus der mächtigen Spannkraft zu erklären, welche die im Innern des Kohlenstückes befindlichen Gase bei der Erwärmung erlangen.

Wie beim Verdichten der Gase Wärme frei wird, kann der Fall vorkommen, daß sich infolgedessen eine lockere poröse Kohle, namentlich wenn sie noch warm in die Aufbewahrungsräume gebracht wird, von selbst entzündet; man soll daher niemals die Kohle unmittelbar, nachdem sie dargestellt wurde, in Haufen lagern, sondern vorher durch einige Zeit in dünnen Schichten an der Luft liegen lassen, damit

die Absorption der Luft ohne starke Temperaturerhöhung vor sich gehe. Bei stark ausgebrannter Stückkohle ist die Gefahr der Selbstentzündung geringer als bei Rotkohle oder bei Kohle, welche aus Sägespänen dargestellt wurde.

Die Holzkohle besitzt auch ein starkes Absorptionsvermögen für Farbstoffe usw., und wurde deshalb früher zum Entfärben von Salzlösungen und zum Entfuseln von Branntwein verwendet. Gegenwärtig benützt man für den ersten Zweck die viel kräftiger wirkende Knochenkohle (Spodium) und das Entfuseln des Spiritus wird direkt durch wiederholte Destillation in besonders konstruierten Rektifikationsapparaten vorgenommen.

Die Menge der aus dem Holze zu gewinnenden Kohlen hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab: von der bei der Verkohlung angewendeten Temperatur und von der Zeit, während welcher das Erhitzen vorgenommen wird; je höher und rascher man die Temperatur steigert, desto weniger Kohlen werden gewonnen. In welcher Weise die Höhe der bei der Verkohlung angewendeten Temperatur auf die Kohlenausbeute wirkt, geht aus der Violetteschen Versuchsreihe (S. 44) hervor; über den Einfluß, welchen die Dauer der Erhitzung auf die Menge der Kohlen nimmt, gibt uns die nebenstehende Tabelle Aufschluß.

Da man bei langsamem Erhitzen eine Kohlenausbeute erzielt, welche dem Gewichte nach unter Umständen doppelt so groß sein kann, wie jene bei schnellem Erhitzen, und bei langsamem Gang der Operation auch die flüchtigen Stoffe gewonnen werden können, bei raschem sich aber fast nur Gas und Teer ergeben, so ist leicht einzusehen, daß in ökonomischer Beziehung das langsame Erhitzen das allein richtige Verfahren ist.

Holz, welches bei einer Temperatur von 300° C langsam verkohlt wurde, ergibt schon eine ziemlich schwarze Kohle mit mehr als 73% Kohlenstoffgehalt, welche für die verschiedenen Heizzwecke sehr wohl verwendbar ist; in der mehrfach erwähnten Versuchsreihe Violettes wurden auch Versuche über das Ergebnis an Kohlen verschiedener Holz-

arten bei einer bis zu 300° C gesteigerten Erwärmung angestellt. Wir lassen aus der großen Reihe dieser Angaben jene folgen, welche sich auf die für uns wichtigsten Holzarten beziehen.

Ausbeute an Holzkohle bei raschem und langsamem Erhitzen des Holzes.

	Bei rascher Erhitzung		Bei langsamer Erhitzung		
	Nach Karsten		Stolze	Winkler	Rau
Junges Eichenholz . .	16·54	25·60	26·1	22·8	—
Altes » . .	15·91	25·71			
Junges Rotbuchenholz .	14·87	25·87	24·6	17·8	32·35 (?)
Altes » .	14·15	26·15			
Junges Weißbuchenholz .	13·11	25·22	23·8	—	19·56
Altes » .	13·65	26·45			
Junges Erlenholz . .	14 45	25·65	—	—	15·34
Altes » . .	15·30	25·65			
Pappelholz	—	—	—	—	17·94
Junges Birkenholz . .	13·05	25·05	24·4	17·6	16·66
Altes » . .	12·20	24 70	—	—	
100jährig » . .	12·15	25·10	—	—	
Junges Fichtenholz . .	14·25	25·25	23·4	20·6	17·39
Altes » . .	14·05	25·00			
Junges Tannenholz . .	16·22	27·72	21·5	20·1	25·93
Altes » . .	15·35	24·75			
Junges Kiefernholz . .	15·52	26·07	23·7	—	21·19
Altes » . .	13·75	25·95			
Lindenholz	13·30	24·60	22·8	16·2	—
Eschenholz	—	—	21·1	19·4	—
Weidenholz	—	—	22·2	15·0	15·32
Roggenstroh	13·40	24·60	—	—	—
Farrenkraut	17·00	27·95	—	—	20·84
Bergahorn	—	—	—	—	12·69
Spitzahorn	—	—	—	—	16·97
Espe	—	—	—	—	19·35
Lärche	—	—	—	—	20·62

Holz bei 150° C getrocknet und bei 300° C verkohlt, liefert Kohlen:

	In Prozenten		In Prozenten
Eiche	46·09	Hasel	32·79
Weißbuche	34·44	Hartriegel	33·36
Birke	34·17	Akazie (falsche)	33·61
Ahorn	33·75	Spindelbaum	36·60
Pappel	31·12	Kirsche	32·70
Erle	34·40	Birne	31·88
Espe	34·87	Apfel	34·69
Ulme	34·59	Eberesche	40·31
Esche	33·28	Buchs	40·44
Weide	33·74	Föhre	40·75
Linde	31·85	Meerstrandkiefer	41·48
Faulbaum	33 61	Eibe	46·06
Weißdorn	34·70	Wacholder	43·07

Wenn man Holz in vollkommen verschlossenen Gefäßen erhitzt, so verläuft der Prozeß unter dem Einflusse des gewaltigen Druckes, welchen die anfangs entstehenden flüchtigen Produkte auf die Substanz ausüben, in ganz anderer Weise als in offenen Gefäßen und dann vereinigt sich nur ein kleiner Teil des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff zu flüchtigen Produkten, weshalb man bei einer bis zu 300° C gesteigerten Temperatur bis zu 80% an Kohle erhält. Unter diesen Verhältnissen verliert die Kohle auch vollständig die Holzstruktur; während man an einer bis zur heftigen Weißglut erhitzten Holzkohle noch ganz deutlich die Holzstruktur erkennen kann, bildet das in geschlossenen Gefäßen auf 300 bis 400° C erhitzte Holz eine vollständig geschmolzene, blasige Masse von glänzend schwarzer Farbe, welche dem Aussehen nach einer fetten Steinkohle gleicht.

Diese Verkohlung des Holzes in ganz geschlossenen Gefäßen hat nur theoretischen Wert, weil es nicht möglich wäre, große Gefäße herzustellen, welche den ungeheueren Druck ertragen könnten, den die Dämpfe ausüben, welche sich aus dem Holze entwickeln.

Die größte Menge der Holzkohle wird für Feuerungszwecke verwendet, wenn auch heute die Holzkohle speziell für

den Hochofen viel von ihrer ursprünglichen Bedeutung verlor. Gute Holzkohle muß sich jedoch durch besondere Eigenschaften auszeichnen, unter denen die Druckfestigkeit, die leichte Entzündbarkeit und die Wärmemenge, die sie bei der Verbrennung zu liefern vermag, die wichtigsten sind.

Die Druckfestigkeit der Holzkohle hängt bis zu einem gewissen Grade von der Beschaffenheit des der Verkohlung unterworfenen Holzes ab, auch spielt die Endtemperatur des Verkohlungsprozesses insoferne eine Rolle, als stark geglühte Kohlen meist dichter und fester sind, als solche, die bei verhältnismäßig niederer Temperatur erhalten wurden. Meilerkohlen sind für metallurgische Zwecke daher meist besser geeignet, als Retortenkohlen.

Der Wärmeeffekt, den eine Holzkohle liefert, steht mit ihrer Elementarzusammensetzung, beziehungsweise dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff im engsten Zusammenhange. Er wird um so größer sein, je mehr Kohlenstoff und je weniger Sauerstoff und Stickstoff die Kohle enthält. Man kann annehmen, daß der Kohlenstoffgehalt guter Holzkohlen zwischen 73 und 75%, der Wasserstoffgehalt zwischen 3·4 und 4% liegt. — Die Entzündbarkeit der Holzkohle hängt hauptsächlich von ihrer Porosität ab, poröse Kohlen sind leichter entzündbar, als sehr dichte.

IV.

Die Produkte der trockenen Destillation.

Neben den Kohlen entsteht bei der Zersetzung des Holzes unter Ausschluß von Luft eine sehr große Anzahl von Produkten, deren Art und Menge von der Temperatur abhängt, welcher das Holz ausgesetzt wurde, sowie auch davon, ob die Temperatur langsam oder so schnell als möglich auf einen gewissen Punkt gebracht wurde. Da wir den letzten Fall gesondert besprechen wollen, wenden wir

uns vorerst der Beschreibung jener Produkte zu, welche bei der unter allmählicher Steigerung der Temperatur vor sich gehenden Zersetzung des Holzes auftreten.

Die Produkte, welche sich in diesem Falle ergeben, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, flüssig oder fest. Wenn wir zuvor die Gase besprechen, so haben wir zwischen jenen zu unterscheiden, welche als eigentliche Zersetzungsprodukte des Holzes zu betrachten sind, und jenen, welche in der Weise entstehen, daß gewisse flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare Flüssigkeiten unter dem Einflusse höherer Wärmegrade sich zersetzen und gasförmige Produkte liefern.

Die gasförmigen Destillationsprodukte.

Zu Beginn der Zersetzung zwischen 160 und 190° C entwickelt sich vorwiegend Kohlensäuregas CO_2, welchem nur geringe Mengen von Kohlenoxyd CO beigemengt sind; in dem Maße, in welchem die Temperatur steigt, nimmt auch die Menge des Kohlenoxydes zu. Bei einer zwischen 200 und 220° C liegenden Temperatur ist das Mengenverhältnis zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd nahezu gleich und es erscheinen auch schon kleine Mengen von Sumpfgas CH_4; wenn einmal die Temperatur auf 320 bis 360° C gestiegen ist, treten Kohlensäure und Kohlenoxyd mehr zurück und Sumpfgas erscheint in größeren Mengen. Über diese Temperatur hinaus wird der Kohlensäuregehalt des Gasgemenges gering, der Gehalt an Sumpfgas, welchem auch Wasserstoff beigemischt ist, nimmt zu und dann treten auch noch schwere Kohlenwasserstoffe auf.

Wenn man die aus dem Destillationsgefäße entweichenden Gase entzündet, so kann man aus dem Aussehen der Flamme einen Schluß auf die Art der sich entwickelnden Produkte ziehen. Anfänglich ist die Flamme nur sehr schwach leuchtend und zeigt die charakteristische blaßblaue Farbe der Kohlenoxydflamme; später nimmt sie vorübergehend infolge der zunehmenden Entwicklung von Sumpfgas und schwerer

Kohlenwasserstoffe zeitweilig eine rein weiße Farbe an und dann tritt allmählich die blaue Farbe der Flamme immer mehr in den Hintergrund, die Gase brennen nun mit hellleuchtender, rein weißer Flamme, wie sie die schweren Kohlenwasserstoffe ergeben. Die nachstehende Zusammenstellung gibt die Reihenfolge der sich bei verschiedenen Temperaturen entwickelnden gasförmigen Verbindungen an.

Temperatur	Der Verbindung Name	Zusammensetzung	
160—360° C	Kohlensäure . .	CO_2	bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig
	Kohlenoxyd . .	CO	
	Sumpfgas . .	CH_4	
von 360—432° C. (Über diese Temperatur hinaus entwickelt sich nur sehr wenig Gas.)	Wasserstoff . .	H	
	Azetylen . . .	C_2H_2	
	Äthylen . . .	C_2H_4	
	Propylen . .	C_3H_6	
	Butylen . . .	C_4H_8	
	Benzol . . .	C_6H_6	bei gewöhnlicher Temperatur flüssig
	Toluol . . .	C_7H_8	
	Xymol . . .	C_8H_{10}	
	Kumol . . .	C_9H_{12}	
	Naphthalin . .	$C_{10}H_8$	bei gew. Temp. fest

Pettenkofer fand folgende Zusammensetzung der Holzgase:

	Luft	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sumpfgas	Wasserstoff	schwere Kohlenwasserstoffe
Bis zu 360° . .	5	54·5	38·8	6·6	—	—
Über 360° . . .	0	18—25	40—50	8—12	14—17	6—7

Die Prozesse, durch welche die genannten gasförmigen Körper (von denen auch die Produkte vom Benzol angefangen durch Kühlen mit Wasser verflüssigt werden können) entstehen, sind sehr verwickelt und wir können über die Entstehung mancher Körper nur Hypothesen aufstellen, während das Entstehen mancher anderer ziemlich leicht zu erklären ist.

Bevor wir zu dieser Erklärung übergehen, müssen wir daran erinnern, daß es bei der Ausführung der Verkohlung, beziehungsweise der trockenen Destillation im Großen, ganz unmöglich ist, in allen Teilen des Apparates die gleiche Temperatur zu erhalten, sondern daß vielmehr sehr bedeutende Temperaturunterschiede vorkommen, und daß gewisse flüchtige Körper die Eigenschaft haben, bei starkem Erhitzen, z. B. in Berührung mit heißen Stellen der Destilliergefäße, sich unter Bildung neuer Verbindungen zu zersetzen. Wir können aber aus diesem Verhalten das Entstehen mancher Körper, welche unter den Zersetzungsprodukten des Holzes auftreten, erklären.

Wenn wir die Holzsubstanz erhitzen, so wirken die Elementarbestandteile derselben anfangs in der Weise aufeinander, daß Wasser gebildet wird; es entwickelt sich somit aus dem von aller Feuchtigkeit befreiten Holze, wenn man es auf eine höhere Temperatur als 150° C erhitzt, Wasserdampf. Bei höherer Temperatur äußert sich aber schon die Affinität des Kohlenstoffes zu Sauerstoff und Wasserstoff und zunächst werden Verbindungen gebildet, welche aus allen drei Bestandteilen des Holzes zusammengesetzt sind.

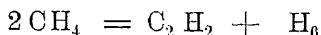
Bei einer gewissen Temperatur tritt die Verwandtschaft des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe schon so mächtig auf, daß sich beide Körper miteinander vereinigen, wobei die sauerstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffes, Kohlensäure entsteht, solange noch Sauerstoff in reichlicher Menge vorhanden ist. In einem späteren Stadium der Zersetzung, in welchem die Menge des Sauerstoffes in der Masse geringer geworden und auch die Temperatur schon höher gestiegen ist, tritt die sauerstoffärmere Verbindung des Kohlenstoffes, das Kohlenoxyd, in größerer Menge auf, als die Kohlensäure. Die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Kohlenstoffe allein bedingt, daß zwei Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen; zuerst, solange noch viel Wasserstoff vorhanden ist, bildet sich die vollständig mit Wasserstoff gesättigte Verbindung des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, das Sumpfgas CH_4, und bei etwas höherer Temperatur entsteht sodann

die an Wasserstoff ärmere Verbindung, das Äthylen C_2H_4.

Die genannten Gase: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Äthylen sind wahrscheinlich jene Verbindungen, welche unmittelbar durch Zersetzung der Holzsubstanz entstehen können; wenn diese Gase mit glühender Kohle zusammentreffen oder sehr stark erhitzt werden — zwei Fälle, welche bei der trockenen Destillation immer vorkommen — zersetzen sie sich und es treten neue Körper in den Destillationsprodukten auf.

Kohlensäure geht in Berührung mit glühenden Kohlen in Kohlenoxyd über, $CO_2 + C = 2CO$, und es ist wahrscheinlich, daß das fortwährende Zunehmen des Kohlenoxydgehaltes der Gase bei steigender Temperatur teilweise durch diese Wechselwirkung bedingt werde.

Das Auftreten von Wasserstoff findet immer erst statt, wenn einmal die Temperatur, bei welcher sich Sumpfgas und Elayl in reichlichen Mengen bilden, erreicht ist, der Wasserstoff wird von diesen Verbindungen abgespalten; so lange die Temperatur noch 400° C nicht um Vieles überschreitet, wird aus dem Sumpfgase vorzugsweise Azetylen C_2H_2 und Wasserstoff gebildet, während in der Glühhitze das Sumpfgas unmittelbar in seine Elementarbestandteile zerlegt wird. Es bildet sich somit bei minderen Hitzegraden:

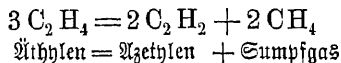
$$2CH_4 = C_2H_2 + H_6$$

Sumpfgas = Azetylen + Wasserstoff

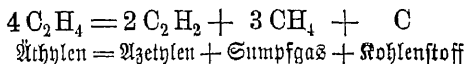
bei höheren Hitzegraden: $CH_4 = C + H_4$.

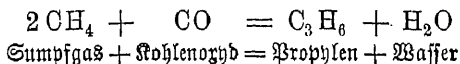
Man findet an jenen Teilen der eisernen Destilliergefäße, welche bei der Destillation stark erhitzt wurden, gewöhnlich eine ziemlich festanhaftende Schicht Kohle, die graphitähnliche Beschaffenheit besitzt und höchstwahrscheinlich dadurch entsteht, daß Sumpfgas (und andere Kohlenwasserstoffe) in Berührung mit der heißen Fläche unter Ausscheidung von Kohlenstoff zersetzt werden; wie die Beobachtungen an Gasretorten und an Hochöfen lehren, erfolgt die Ausscheidung von Kohlenstoff aus Verbindungen unter

dem Einflusse hoher Temperaturen gewöhnlich in Form von Graphit.

Das Äthylengas C_2H_4 wird bei verhältnismäßig niederer Temperatur in Azetylen und Sumpfgas zersetzt:

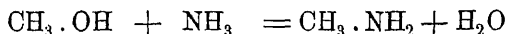
$$3\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 2\,CH_4$$
Äthylen = Azetylen + Sumpfgas

Bei höherer Temperatur findet die Zersetzung des Äthylens in der Weise statt, daß die eben genannten Produkte entstehen, aber auch gleichzeitig Kohlenstoff abgeschieden wird:

$$4\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 3\,CH_4 + C$$
Äthylen = Azetylen + Sumpfgas + Kohlenstoff

Die eben angeführten Zersetzungen des Sumpfgases und des Äthylens sind aber nicht nur jene, welche überhaupt stattfinden können, sondern es vermag sich je nach der Temperatur aus diesen Gasen eine ganze Reihe anderer Verbindungen zu bilden. So läßt sich z. B. das Auftreten von Propylen aus der gegenseitigen Einwirkung von Sumpfgas und Kohlenoxyd erklären:

$$2\,CH_4 + CO = C_3H_6 + H_2O$$
Sumpfgas + Kohlenoxyd = Propylen + Wasser

Außer den eben dargestellten Zersetzungsprozessen sind aber noch andere eine Quelle der Bildung gasförmiger Körper: schon bei einer Temperatur zwischen 200 und 280° C entstehen Essigsäure und Methylalkohol in bedeutender Menge und die Dämpfe dieser Verbindung zersetzen sich, wenn sie stark erhitzt werden, ganz oder teilweise, und man kann aus diesem Verhalten leicht die Tatsache erklären, daß bei sehr raschem Erhitzen des Holzes nur sehr wenig Essigsäure und Methylalkohol, dafür aber eine sehr große Menge gasförmiger und Teerprodukte gebildet wird.

Das Holz enthält in seinem Safte auch kleine Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen und der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoffe Ammoniak, welches aber beim Zusammentreffen mit Kohlenwasserstoffen sogleich Substitutions-

produkte bildet, von denen z. B. Methylamin, in dem ein Teil des Wasserstoffes im Ammoniak durch Methyl ersetzt ist, in verhältnismäßig größter Menge auftritt:

$$CH_3.OH + NH_3 = CH_3.NH_2 + H_2O$$

Methylalkohol + Ammoniak = Methylamin + Wasser

Die Menge der Gase, welche sich bei der langsam geführten trockenen Destillation des Holzes ergeben, ist sehr groß, und es ist aus diesem Grunde notwendig, den Apparaten, in denen die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Destillationsprodukte verdichtet werden sollen, bedeutende Dimensionen zu geben, weil sonst durch den Druck der Gase im Innern des Apparates ein Undichtwerden desselben eintreten kann oder doch eine große Menge der Körper, welche sich durch Abkühlung verdichten ließen, von dem mächtigen Gasstrome mitgerissen wird.

Es liefert bei der trockenen Destillation:

				Kubikmeter Gas	1000 *kg* Holz geben Kilogramm Gas
	1 Raummeter	Birkenholz	(= 338 *kg*)	73	13·2
	1 »	Rotbuchenholz	(= 380 *kg*)	85	13·2
	1 »	Weißbuchenholz	(= 370 *kg*)	94	14·9
	1 »	Eichenholz	(= 380 *kg*)	86	14·1
	1 »	Kiefernholz	(= 256 *kg*)	80	20·0
somit	1 Raummeter	Holz im Mittel	(= 344·8 *kg*)	83·6	15·1

oder 100 *kg* Holz ergeben im Durchschnitte 24·97 m^3 Gas. Diese Gasmenge entspricht jedoch nur den Verhältnissen, welche bei einer langsam geleiteten Destillation statthaben; bei rasch gesteigertem Erhitzen erzielt man bis nahezu um 50% mehr Gas, nämlich aus einem Raummeter Holz zwischen 110 und 120 m^3 Gas, selbstverständlich unter entsprechend verminderter Ausbeute an flüssigen Destillationsprodukten und an Kohlen (vgl. die Tabelle auf S. 68).

Eine ausführliche Untersuchung der Gase, welche bei der trockenen Destillation von Holz entstehen, wurde von F. Fischer geliefert; das verwendete Holz war Buchenholz und ergab aus 100 Teilen im Mittel 45 *kg* Holzessig (mit

4 *kg* Essigsäurehydrat und 1·1 *kg* Holzgeist), 23 *kg* Kohle, 4 *kg* Teer, 28 *kg* Gase und Wasserdampf. Es wurden zwei Untersuchungsreihen ausgeführt, von denen die eine hauptsächlich auf jene Gase Bezug hat, welche in den ersten Perioden der Destillation entwickelt werden, während die zweite mit jenen Gasen vorgenommen wurde, welche am Ende der Destillation entweichen.

Nach F. Fischer hatten die Gase, welche sich bei der trockenen Destillation von Buchenholz entwickelten, folgende Zusammensetzung:

Versuchsreihe I.

Dauer der Destillation	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Methan	Äthylen	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
3 Stunden	58·69	31·29	3 94	Spur	3·87	1·23	Spur
4 »	61·90	30·10	—	—	—	—	Spur
5 »	62·00	32·50	—	—	—	—	—
7 »	59·80	31·90	—	—	—	—	—
8 »	57·48	34·52	4·67	0·45	2·78	Spur	—
9 »	58·50	33·80	—	—	—	—	—
10 »	57·90	35·10	—	—	—	—	—
11 »	55·60	34·38	5·12	0·32	3·90	Spur	—
15 »	64·68	30·32	2·43	0·69	1·21	Spur	—
Versuchsreihe II.							
17 Stunden	56·94	36·22	2·41	Spur	3·94	Spur	—
19 »	60·80	30·40	—	—	—	—	—
20 »	61·22	—	—	—	—	—	—
21 »	59·20	31·10	—	—	—	—	—

Eine zweite Reihe Retorten, bei welchen sich die Destillation bereits dem Ende näherte, gab folgende Zusammensetzung der entweichenden Gase:

Dauer der Destillation	17	19	20	21
	Stunden			
Kohlensäure	56·94	60·8	61·22	59·2
Kohlenoxyd	36·22	30·4	—	31·1
Methan	2·41	—	—	—
Äthylen	Spur	—	—	—
Wasserstoff	3·94	—	—	—
Stickstoff	Spur	—	—	—

Die durchschnittliche Zusammensetzung dieser 28 *kg* Gase betrug:

Kohlensäure	20·00 *kg*
Kohlenoxyd	7·00 *kg*
Methan	0·50 *kg*
Wasserstoff	0·05 *kg*
Wasser	0·45 *kg*
	28·00 *kg*

Im allgemeinen besitzen bei normalen Betrieb diese Gase die folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	50·0	Volumenprozent
Kohlenoxyd	33·0	»
Methan	3·5	»
Wasserstoff	3 0	»
Dämpfe	1·5	»

Die Gase werden entweder als Heizmaterial oder in Kraftmaschinen verwendet.

Die flüssigen Destillationsprodukte.

Die Produkte der trockenen Destillation des Holzes, welche sich durch Abkühlung verdichten lassen, scheiden sich in der Ruhe in zwei Schichten, deren eine leichtere dünnflüssige von saurer Beschaffenheit den Holzessig bildet, während die dichtere dickflüssige als Teer bezeichnet wird. Nachdem die Temperaturen, bei welchen diese beiden Flüssig-

keiten gebildet werden, sehr weit voneinander liegen und auch die chemische Beschaffenheit der in ihnen enthaltenen Körper sehr verschieden ist, ist es zweckmäßig, sie von einander gesondert zu betrachten.

Der Holzessig.

Bei der niedersten Temperatur, bei welcher das Holz überhaupt anfängt, sich zu zersetzen — nach Violette zwischen 150 und 160° C — wirken die drei Elementarbestandteile der Holzsubstanz auf einander ein und es entstehen neben einer Anzahl von Säuren aus der Reihe der sogenannten fetten Säuren und Methylalkohol noch gewisse Zersetzungsprodukte dieser Körper.

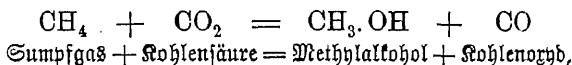
Die Bildung der fetten Säuren, unter welchen Essigsäure in größter Menge auftritt, beginnt nach Gillot schon bei 124 C und erreicht bei 225° C ihr Maximum; bei höheren Temperaturen kommen schon reichliche Mengen von Zersetzungsprodukten der fetten Säuren vor, weshalb der im großen gewonnene Holzessig je nach der Temperatur und Zeitdauer der Destillation eine hinsichtlich der Mengen der in ihr enthaltenen Körper sehr veränderlich zusammengesetzte Flüssigkeit ist. Die fetten Säuren, welche im rohen Holzessig mit Bestimmtheit nachgewiesen wurden, sind:

Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$
Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$
Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$
Valeriansäure	$C_5\ H_{10}\ O_2$
Capronsäure	$C_6\ H_{12}\ O_2$

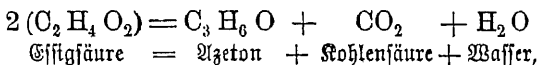
Die Ameisensäure siedet bei 100° C.; die nachfolgenden Glieder dieser Säurereihe mit je einem Atom Kohlenstoff mehr haben einen beiläufig um 20° C höher liegenden Siedepunkt und demzufolge ist zu erwarten, daß die niederen Glieder dieser Säurereihe in jenem Anteil des Holzessigs zu finden sein werden, welcher bei verhältnismäßig niederer Temperatur überdestilliert. Die Erfahrung hat diesen Satz

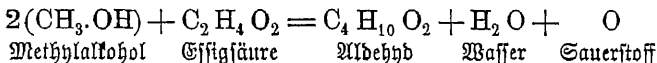
vollinhaltlich bestätigt und aus diesem Grunde wird die Erwärmung des Holzes sehr langsam stattfinden müssen, wenn man die größtmögliche Ausbeute an Essigsäure erzielen will.

Methylalkohol $CH_3.OH$ kann aus Sumpfgas durch Oxydation desselben dargestellt werden und entsteht bei der trockenen Destillation möglicherweise auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Sumpfgas:

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO},$$

weshalb das Auftreten immer größerer Mengen von Kohlenoxyd neben Kohlensäure (vgl. oben) durch diesen Prozeß erklärbar wäre.

Azeton C_2H_6O entsteht direkt aus Essigsäure, wenn man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr leitet und hierbei wird Kohlensäure und Wasser gebildet:

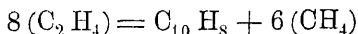
$$\underset{\text{Essigsäure}}{2(C_2H_4O_2)} = \underset{\text{Azeton}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O},$$

es kann aber auch aus Methylalkohol und Essigsäure oder aus Methylalkohol und Kohlenoxyd entstehen. Das Vorkommen von Essigsäure-Methylester $CH_3.C_2H_3O_2$ im Holzessig wird durch das Aufeinanderwirken von Essigsäure und Methylalkohol im Entstehungsmomente bedingt, jenes von Aldehyd $C_4H_{10}O_2$ kann durch Wechselwirkung von Methylalkohol und Essigsäure erklärt werden, wobei sich zwei Moleküle Methylalkohol mit einem Molekül Essigsäure zu Dimethylazetat (= Aldehyd) umsetzen, während Wasser und Sauerstoff frei und sofort von anderen Produkten gebunden wird:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{2(CH_3.OH)} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_{10}O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Fernere Produkte der gegenseitigen Einwirkung der fetten Säuren, des Sumpfgases und des Kohlenoxydes sind das Metazeton $C_6H_{10}O$ und der Allylalkohol oder das Furfurol C_3H_6O; die geringen Mengen von Stickstoff,

welche aus den Saftbestandteilen des Holzes stammend, bei der trockenen Destillation zugegen sind, treten in Form von Methylamin $CH_3 . NH_2$ und von Ammoniak auf.

Die Mengen jener Körper, aus welchen der Holzessig besteht, wechseln so sehr, daß es nicht möglich ist, für sie allgemein gültige Zahlen aufzustellen, weil die Zeit, während welcher das Erhitzen vorgenommen wird, hierauf von größtem Einflusse ist, weshalb man aus derselben Holzgattung, bei raschem Erhitzen, oft nur ein Zehntel jener Menge von Destillationsprodukten erzielt, welche man durch langsames Erhitzen erhält. Weil dieser Umstand für die Praxis der Holzessig- und Holzgeistfabrikation die höchste Bedeutung besitzt, werden wir uns damit noch an späterer Stelle eingehend zu beschäftigen haben; hier sei nur erwähnt, daß man bei nicht zu rascher Destillation aus lufttrockenem Holze, zwischen 30 und 53% (aus den meisten Holzgattungen im Durchschnitte aber 40 bis 45%), Holzessig erhält, dessen spezifisches Gewicht zwischen 1·018 und 1·030 schwankt und worin zwischen 2·5 und 8·5% Essigsäurehydrat (vom Gewichte des Holzessigs gerechnet) enthalten sind.

Der Teer.

Die Produkte, welche sich im Holzteer vorfinden, sind noch ungleich zahlreicher als jene, welche während der Periode, in welcher sich noch ziemlich viel Sauerstoff in der erhitzten Holzmasse vorfindet, entstehen. Unter den als Teerprodukte im eigentlichen Sinne des Wortes zu bezeichnenden Verbindungen sind nur wenige sauerstoffhaltig und kommen nur in kleinen Mengen vor; die größte Menge der Teerprodukte besteht aus Kohlenwasserstoffverbindungen und wir müssen uns diese sämtlich dadurch entstanden denken, daß sich die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen in verschiedener Weise gruppieren. Wahrscheinlich kondensiert sich das Äthylen bei einer Temperatur, welche wenig höher liegt als jene, bei welcher es entsteht, zu Kohlenwasserstoffverbindungen, wie dies z. B. für das Naphthalin bewiesen ist.

$$8 (C_2 H_4) = C_{10} H_8 + 6 (CH_4)$$
Äthylen = Naphthalin + Sumpfgas

und die Entstehung aller anderen Kohlenwasserstoffe könnte auf dieselbe Weise erklärt werden. Wir können uns damit begnügen, die wichtigsten der im Holzteer nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe aufzuzählen, und bemerken, daß gerade die Kenntnis über die Bestandteile des Holzteeres bis nun noch lückenhaft genannt werden muß, weil eine größere Anzahl von Verbindungen, welche man aus dem Teere isoliert hat, noch nicht näher untersucht ist. Ganz bestimmt sind nur die folgenden Verbindungen bekannt:

Benzol	$C_6 H_6$	Indifferente Kohlenwasserstoffe
Toluol	$C_7 H_8$	
Xymol	$C_8 H_{10}$	
Kumol	$C_9 H_{12}$	
Naphthalin	$C_{10} H_8$	
Paraffine*)	$C_{20} H_{42}$	
Phenol	$C_6 H_6 O$	Säuren
Kresol	$C_7 H_8 O$	
Xylenol	$C_8 H_{10} O$	

Nachdem ein Teil dieser Verbindungen schon bei einer Temperatur gebildet wird, in welcher aus dem Holze noch Essigsäure entwickelt wird, so findet man sie auch in gewissen Mengen im Holzessig gelöst, da die Teerprodukte gemeinschaftlich mit dem Holzessig verdichtet werden. Während nach Pettenkofer die schweren Kohlenwasserstoffe erst bei einer über 360° C liegenden Temperatur auftreten, wird nach Gillot schon bei 296° C reichlich Teer gebildet; die praktische Erfahrung lehrt, daß erst bei höherer Temperatur größere Mengen von Teer entstehen und auch die Siedepunkte der Mehrzahl der Teerprodukte weisen auf eine

*) Unter dem Namen Paraffin werden sehr viele Verbindungen zusammengefaßt, welche zwar gleiche prozentische Zusammensetzung, aber verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, d. h. isomer sind.

hohe Entstehungstemperatur hin; das Naphthalin siedet z. B. bei 212° C, die Paraffine erst über 300° C.

Außer den vorerwähnten im Holzteere enthaltenen Verbindungen haben verschiedene Chemiker noch eine lange Reihe von Verbindungen darin nachgewiesen, welche aber noch nicht näher untersucht sind oder in so geringen Mengen auftreten, daß ihr Vorhandensein nur theoretisches Interesse besitzt. Es sind in dieser Reihe das Iridol, Zitriol, Rubidol, Benzidol, ferner das Reten, Pittakall, Zedriset und das Pyroxanthogen, ferner die von Reichenbach im Holzteer aufgefundenen Verbindungen Kapnomor, Pikamar, Kreosot und Xylit und das von Schweizer dargestellte Merit zu nennen.

Die Ausbeute an Teer bei der trockenen Destillation des Holzes hängt von der angewendeten Zeit und Temperatur, aber auch wesentlich von der Beschaffenheit des Holzes ab; harzreiche Hölzer liefern immer größere Mengen von Teer als die harzfreien Holzgattungen; erstere ergeben bei langsamer Destillation 9 bis 14, letztere 5 bis 11% Teer; je schneller die Destillation geleitet wird, desto mehr erhöht sich die Ausbeute an Teer und Gas, während jene an Essigsäure zurücktritt. Die nachstehende Zusammenstellung gibt eine Übersicht der bei der trockenen Destillation des Holzes auftretenden Körper und die der technisch wichtigen Temperaturgrenzen an, innerhalb welcher sie wahrscheinlich entstehen.

Produkte der trockenen Destillation des Holzes.

Gase		Teer	
Kohlensäure . .	160—360° C	Benzol . . .	Von 300° C aufwärts bis zur Glühhitze
Kohlenoxyd . .		Toluol . . .	
Sumpfgas . .		Xymol . . .	
Wasserstoff . .		Kumol . . .	
Azetylen . . .	360—432° C	Naphthalin .	
Äthylen . . .		Paraffin . .	
Propylen . .		Phenol . . .	
Butylen . . .		Kresol . . .	
		Xylenol . . .	

Holzessig

Ameisensäure .	180—300° C	Azeton . . .	250 bis 360° C
Essigsäure . .	180—300° C	Methyläthylketon . . .	250 bis 360° C
Propionsäure .	200—360° C	Essigsäure . .	250 bis 360° C
Buttersäure . .	200—360° C	Methyläther . .	250 bis 360° C
Valeriansäure .	200—360° C	Dimethylazetal	250 bis 360° C
Kapronsäure .	200—360° C	Aldehyd . . .	250 bis 360° C
Methylalkohol .	200—360° C	Methylaminazetal . . .	250 bis 360° C

Gegenwärtig wird nur eine verhältnismäßig sehr geringe Zahl der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Produkte ausgenützt und dies gilt namentlich von jenen Verbindungen, welche der Reihe der Teerkörper angehören, da es von diesen eigentlich nur das Kreosot und die durch Destillation aus dem Teere gewinnbaren leichten und schweren Öle sind, welche Anwendung in der Industrie gefunden haben.

Es wäre möglich, aus dem Holzteere ebenso die einzelnen in ihm enthaltenen Verbindungen auszuscheiden, wie dies bei dem Steinkohlenteere gelungen ist; man kann aus Holzteer ebenso Benzol, Toluol, Naphthalin usw. darstellen und aus diesen Kohlenwasserstoffen Farbstoffe bereiten; in gleicher Weise könnte aus dem Holzteere Paraffin gewonnen werden. Daß dies nicht geschieht, hat seinen Grund darin, weil infolge der Anwendung der Steinkohlen zur Fabrikation von Leuchtgas der Steinkohlenteer in hinreichend großen Mengen zur Verfügung steht, um den Bedarf der Farbenfabriken zu decken und weil bei der Reinigung des Rohpetroleums Produkte gewonnen werden, welche mit Vorteil auf Paraffin und Schmiermittel verarbeitet werden können und in Petroleumraffinerien gegenwärtig schon in so großen Massen gewonnen werden, daß die Verwertung der aus Holzteer gewinnbaren Öle hierdurch bedeutend erschwert wird.

Es bleibt demnach für die Industrie nur der Weg übrig, das harzfreie Holz bei der trockenen Destillation auf Kohlen, Essigsäure, Methylalkohol und Azeton als Hauptprodukte zu verarbeiten und alle anderen Produkte als Nebenprodukte zu betrachten, welche nach Tunlichkeit verwertet, eventuell in der Fabrik als Heizmaterial benützt werden. Hat man harzreiche Hölzer zu verarbeiten, so ist es am zweckmäßigsten, diese in der Weise auszunützen, daß man aus ihnen zuerst bei geringer Temperatur Essigsäure und Holzgeist gewinnt, sodann aber die Temperatur so hoch steigert, als erforderlich ist, um die Gesamtmenge des Teeres zu erzielen, weil sich aus diesem Teere durch weitere Bearbeitung das sogenannte Kienöl mit Vorteil darstellen läßt — ein Verfahren, welches besonders in jenen Gegenden, in denen Nadelholz als solches wenig Wert besitzt, sehr zu empfehlen ist, oder, daß man — bei höherem Terpentingehalte — dieses für sich abscheidet.

Auf den Umstand, daß Teer und Holzessig miteinander in Wechselwirkung treten und gewisse Stoffe, die sie enthalten, austauschen, wurde schon hingewiesen. Es sei noch bemerkt, daß man im allgemeinen bei der Destillation von Laubhölzern zwei Sorten Teer zu unterscheiden hat: den durch Absetzen des rohen Holzessigs sich abscheidenden »Absetzteer« und den nach der Destillation des vom Teer befreiten rohen Holzessigs in der Blase verbleibenden »Blasenteer«.

Der bei der Destillation von Nadelholz erhaltene Teer unterscheidet sich vom Laubholzteer vor allem durch seinen Harzgehalt, er ist deshalb auch weit wertvoller und kann unmittelbar zu verschiedenen Zwecken, wie Anstrich von Schiffen, zum Teeren von Seilen usw. verwendet werden.

* * *

Klar gibt die Ausbeute (Technologie der Holzverkohlung, 2. Aufl., Berlin 1910) bei täglicher Verarbeitung von 50 m^3 Buchenholzscheiten folgendermaßen an:

50 m^3 lufttrockenes Buchenscheitholz ergaben pro Tag (24 Stunden):
zirka 5500 kg Holzkohle abgesiebt
zirka 5000 kg großstückige Kohle
zirka 500 kg kleinstückige Kohle
zirka 1250 kg Teer abdestilliert ergeben
wasserfreien Teer zirka 1000 kg
zirka 250 kg Rohholzessig
zirka 8000 kg Rohholzessig
4500 kg Gase, welche unter den Retorten verfeuert werden
Zerlegt im Dreiblasensystem
zirka 750 kg Teerrückstand
zirka 6000 kg Holzkalklauge, eingedampft und gedarrt
zirka 1200 kg grauen Holzkalk von 80%
zirka 2500 kg Rohholzgeist-wasser nur Rektifikation
zirka 300 kg Rohholzgeist von 80%

Wird Nadelholz trocken destilliert, so erhält man ferner noch das terpentinölhaltige Kienöl, während weniger Holzessig, beziehungsweise essigsaurer Kalk gewonnen wird. Man erhält aus 50 m^3 lufttockenem Nadelholz:

Zirka 4600—4750 *kg* Holzkohle,
1500 *kg* Teer,
400 *kg* Kienöl,
450 *kg* essigsauren Kalk,
75— 100 *kg* Holzgeist.

V.

Die Eigenschaften der bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Verbindungen.

Von den vielen Körpern, welche sich bei der trockenen Destillation des Holzes bilden, sind nur einige wenige von Bedeutung und dies sind namentlich die Essigsäure, der Holzgeist und die aus beiden Körpern hervorgehenden Verbindungen und Zersetzungsprodukte, nebst jenen Verbindungen, welche aus dem Teere gewonnen werden können: Kreosot und Teeröle. Weil es für den Praktiker wichtig ist, die Eigenschaften dieser Körper zu kennen, wollen wir sie in Kürze beschreiben.

Die Essigsäure.

Im völlig reinen Zustande bildet die Essigsäure, das sogenannte Essigsäurehydrat, $C_2H_4O_2$, eine farblose Flüssigkeit, welche brennbar ist, einen stechend sauren Geruch besitzt und auf die Haut gebracht, diese sofort unter Bildung einer Brandblase zerstört. Sie siedet bei 117·3° C und erstarrt schon bei 4° C zu einer Kristallmasse von blätterigem Gefüge, welche erst bei + 16° C wieder schmilzt.

Infolge dieser Eigenschaften hat man ihr auch den Namen »Eisessig« (Acidum aceticum glaciale) gegeben und sie dient als bequemes Mittel, um die Konzentration des Produktes zu beurteilen. Die Fähigkeit, bis +16° C kristallinisch zu bleiben, kommt nämlich nur dem Essigsäurehydrate als solchem zu; schon bei einem sehr geringen Wassergehalte erstarrt die Essigsäure nur mehr teilweise und auch dann nur, wenn die Temperatur dem Nullpunkte nahe liegt. Bei Gegenwart von 2% Wasser findet selbst bei 0° C noch keine Kristallbildung statt. Läßt man höchst konzentrierte Essigsäure an der Luft stehen, so nimmt sie Wasser auf und hat dann die Eigenschaft zu kristallisieren, bald ganz verloren.

Im Handel prüft man mitunter die Essigsäure auf ihre Konzentration durch ihr Verhalten gegen Zitronenöl, das sich nur in einer Säure auflöst, die höchstens 2% Wasser enthält; andere ätherische Öle lösen sich in minder konzentrierter Säure, z. B. Nelkenöl schon in 90%iger Säure. Die Essigsäure ist mit Wasser, Alkohol, Äther in jedem Verhältnisse mischbar und ist selbst ein Lösungmittel für viele Körper; sie vermag z. B. Fibrin, Nitrozellulose und Kampfer aufzulösen. Das spezifische Gewicht der Essigsäure ist bei verschiedenen Temperaturen verschieden groß und beträgt

nach Mohr bei	
12·5° C = 1·0630	nach Oudemans = 1·0553 bei 15° C,
15·5° C = 1·0600	» Mendelejeff = 1·0607
20·0° C = 1·0550	» Kopp = 1·0590
25·0° C = 1·0498	» Roscoe = 1·0564
26·2° C = 1·0480	

Gemische aus Essigsäure und Wasser zeigen ein eigentümliches Verhalten in bezug auf ihr spezifisches Gewicht; das spezifische Gewicht der Mischungen nimmt zu, bis das Gewicht 77% Essigsäurehydrat enthält — es erfolgt Kontraktion — und sinkt dann langsam herab; eine Säure von 54% Essigsäurehydrat hat dasselbe spezifische Gewicht wie die 100%ige Säure. Den Gehalt der Essigsäure kann man auch mit dem Aräometer ermitteln und es wurden auch von verschiedenen Chemikern

Tabellen angefertigt, welche das Verhältnis zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Gehalte von Essigsäurehydrat anzeigen. Nachstehend sind zwei dieser Tabellen (von Mohr und Oudemans) angeführt und ihre Angaben können benützt werden, um den Prozentgehalt oberflächlich zu ermitteln. Sie eignen sich aber absolut nicht in jenen Fällen, in welchen es sich um genaue Bestimmungen handelt, weil die Essigsäure zu jenen Körpern gehört, welche ihr spezifisches Gewicht schon bei geringen Temperaturschwankungen so bedeutend ändern, daß durch die bloße Ermittelung des spezifischen Gewichtes sehr große Fehler in der Bestimmung des Prozentgehaltes unterlaufen können. Der einzige Weg, den Prozentgehalt an Essigsäure mit voller Schärfe zu bestimmen, bleibt die Maßanalyse.

Tabelle über den Gehalt einer Essigsäure an Essigsäurehydrat.

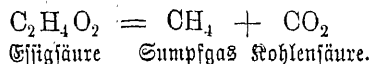
Prozent Essigsäurehydrat	Spezifisches Gewicht nach Mohr bei 12·5° C	Spezifisches Gewicht nach Oudemans bei 15° C	Prozent Essigsäurehydrat	Spezifisches Gewicht nach Mohr bei 12·5 °C	Spezifisches Gewicht nach Oudemans bei 15° C
100	1·0635	1·05530	84	1·0730	1·0742
99	1·0655	1 0580	83	1·0730	1·0744
98	1·0670	1·0604	82	1·0730	1·0746
97	1·0680	1·0625	81	1 0732	1·0747
96	1·0690	1·0644	80	1·0735	1·0748
95	1·0700	1 0660	79	1 0735	1·0748
94	1·0706	1·0674	78	1·0732	1·0748
93	1·0708	1·0686	77	1·0732	1·0748
92	1·0716	1·0696	76	1·0730	1·0747
91	1·0721	1·0705	75	1·0720	1·0746
90	1·0730	1·0713	74	1·0720	1·0744
89	1·0730	1·0720	73	1·0720	1·0742
88	1·0730	1·0726	72	1·0710	1 0740
87	1·0730	1·0731	71	1·0710	1·0737
86	1·0730	1·0736	70	1·0700	1·0733
85	1·0730	1·0739	69	1·0700	1·0729

Prozent Essigsäure-hydrat	Spezifisches Gewicht nach Mohr bei 12·5° C	Spezifisches Gewicht nach Oudemans bei 15° C	Prozent Essigsäure-hydrat	Spezifisches Gewicht nach Mohr bei 12·5° C	Spezifisches Gewicht nach Oudemans bei 15° C
68	1·0700	1·0725	33	1·0440	1·0447
67	1·0690	1·0721	32	1·0420	1·0436
66	1·0690	1·0717	31	1·0410	1·0424
65	1·0680	1·0712	30	1·0400	1·0412
64	1·0680	1·0707	29	1·0390	1·0400
63	1·0680	1·0702	28	1·0380	1·0388
62	1·0670	1·0697	27	1·0360	1·0375
61	1·0670	1·0691	26	1·0350	1·0363
60	1·0670	1·0685	25	1·0340	1·0350
59	1·0660	1·0679	24	1·0330	1·0337
58	1·0660	1·0673	23	1·0320	1·0324
57	1·0650	1·0666	22	1·0310	1·0311
56	1·0640	1·0660	21	1·0290	1·0298
55	1·0640	1·0653	20	1·0270	1·0284
54	1·0630	1·0646	19	1·0260	1·0270
53	1·0630	1·0638	18	1·0250	1·0256
52	1·0620	1·0631	17	1·0240	1·0242
51	1·0610	1·0623	16	1·0230	1·0228
50	1·0600	1·0615	15	1·0220	1·0214
49	1·0590	1·0607	14	1·0200	1·0200
48	1·0580	1·0598	13	1·0180	1·0185
47	1·0560	1·0589	12	1·0170	1·0171
46	1·0550	1·0580	11	1·0160	1·0157
45	1·0550	1·0571	10	1·0150	1·0142
44	1·0540	1·0562	9	1·0130	1·0127
43	1·0530	1·0552	8	1·0120	1·0113
42	1·0520	1·0543	7	1·0100	1·0098
41	1·0510	1·0533	6	1·0080	1·0083
40	1·0510	1·0523	5	1·0070	1·0067
39	1·0500	1·0513	4	1·0050	1·0052
38	1·0490	1·0502	3	1·0040	1·0037
37	1·0480	1·0492	2	1·0020	1·0022
36	1·0470	1·0481	1	1·0010	1·0007
35	1·0460	1·0470	0	—	0·9992
34	1·0450	1·0459			

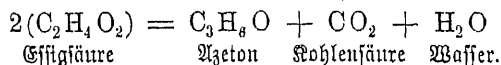
Unter den Zersetzungsprodukten, welche die Essigsäure zu liefern vermag, interessieren uns hier hauptsächlich jene, die durch Einwirkung von Wärme entstehen. Für sich

allein erhitzt, vermag die Essigsäure verhältnismäßig sehr hohe Temperaturen zu ertragen, ohne zersetzt zu werden, und man kann z. B. Essigsäuredampf durch ein glühendes Porzellanrohr leiten, ohne daß Zersetzung eintritt. Diese findet aber schon bei schwacher Glühhitze statt, wenn die Essigsäuredämpfe mit Kohle zusammentreffen und dies ist jener Fall, welcher bei der trockenen Destillation des Holzes eintritt.

Dauert diese Berührung der Essigsäuredämpfe mit Kohle durch geraume Zeit, so entsteht ein Gasgemenge, welches aus Sumpfgas, Kohlensäure und Kohlenoxyd besteht. Dieses wird durch die Einwirkung der Kohle auf die Kohlensäure gebildet:

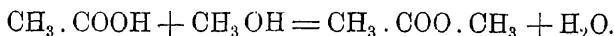
$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Das Azeton.

Bei minder hoher Temperatur wird durch die Zersetzung der Essigsäure Azeton (Dimethylketon), $CH_3CO.CH_3$ gebildet, dessen Entstehung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2(C_2H_4O_2)} = \underset{\text{Azeton}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Azeton findet sich immer im Holzessig vor und ist in reinem Zustande eine bei 56° C siedende Flüssigkeit von 0·814 spezifischem Gewichte, angenehmem aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke, leicht entzündlich und läßt sich mit Wasser, Alkohol und Äther mischen. Das Azeton zeichnet sich durch ein sehr großes Lösungsvermögen für Fette, Harze, ätherische Öle, Schießbaumwolle usw. aus und hat hierdurch eine große Bedeutung in der Industrie erlangt; namentlich wird es in neuester Zeit bei der Darstellung des »rauchschwachen« Schießpulvers in ziemlich großen Mengen verwendet.

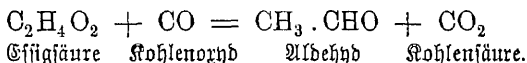
Das Methylazetat,

ist im chemischen Sinne Essigsäure-Methylester. Dieser Ester entsteht durch Vereinigung von Essigsäure mit Methylalkohol unter Austritt von Wasser:

$$CH_3 . COOH + CH_3OH = CH_3 . COO . CH_3 + H_2O.$$

Durch Behandlung mit Alkalien werden solche Ester »verseift«, wobei sich wieder der Alkohol und das Salz der Säure bildet. Dies ist auch mit dem im rohen Holzessig enthaltenen Methylazetat der Fall, wenn es unter Kalkzusatz destilliert wird. Doch entgehen gewöhnlich geringe Mengen der Verseifung, deshalb ist Essigsäure-Methylester stets im rohen Holzgeist nachzuweisen.

Der Aldehyd (Azetaldehyd).

Diese Verbindung, welche aus dem Äthylalkohol durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel gewonnen werden kann, ist ein Körper, welcher auch einen ständigen Bestandteil der Produkte der trockenen Destillation des Holzes bildet; wahrscheinlich entsteht er durch Einwirkung des stark reduzierend wirkenden Kohlenoxydes auf die Essigsäure:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 . CHO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Der Azetaldehyd ist eine Flüssigkeit von betäubendem Geruche, welche sich durch sehr niederen Siedepunkt (22°) auszeichnet und deren spezifisches Gewicht = 0·800 ist; der sehr nieder liegende Siedepunkt verursacht, daß, im Falle nicht eine ganz ausgezeichnete Kühlung der Destillationsprodukte stattfindet, der größte Teil der Aldehyddämpfe unverdichtet bleibt und durch die Gase fortgerissen wird. Immerhin findet man im Holzessig stets eine gewisse Menge von Aldehyd und der Holzessig verdankt seine Eigenschaft, aus Silbersalzen das Silber in Form eines glänzenden Spiegels abzuscheiden, hauptsächlich seinem Gehalte an stark reduzierend wirkendem Aldehyd.

In Berührung mit Luft geht der Aldehyd langsam in Essigsäure über und aus diesem Grunde enthält Holzessig, nachdem er durch lange Zeit mit Luft in Berührung war, etwas mehr Essigsäure als früher.

Wie erwähnt, entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes neben der Essigsäure noch eine Reihe anderer Verbindungen, welche derselben Reihe, jener der sogenannten »fetten Säuren«, angehören und man kennt von diesen Verbindungen mit Bestimmtheit (vgl. S. 27) die Ameisen-, Propion-, Butter-, Valerian- und Kapronsäure. Bekanntlich entsprechen der Reihe der Säuren andere Reihen organischer Verbindungen, und zwar Kohlenwasserstoffe (Radikale), Alkohole, Äther und Ketone, und es ist wahrscheinlich, daß sich im Holzessig auch alle diesen Reihen angehörigen Verbindungen vorfinden werden, welche den oben genannten entsprechen; eine größere Anzahl dieser Verbindungen ist tatsächlich schon nachgewiesen worden.

Unter den in diese Gruppe gehörenden Alkoholen ist bis nun nur der Methylalkohol (Holzgeist) aufgefunden worden; die Entstehung von Äthylalkohol scheint sehr wahrscheinlich zu sein, doch dürfte er unmittelbar nach seinem Entstehen wieder zersetzt werden.

Der Methylalkohol oder Holzgeist $CH_3 OH$ ist im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0·800, welche nach Würtz bei 66·3° C siedet, einen eigentümlichen Geruch und brennenden Geschmack besitzt; der Methylalkohol brennt angezündet mit schwach leuchtender Flamme; er bildet mit Chlorkalzium eine kristallinische Verbindung, welche auf Zusatz von Wasser wieder zerfällt. Der Holzgeist löst Harze und ätherische Öle und wird aus diesem Grunde in der Lack- und Firnisfabrikation verwendet und kann auch an Stelle von Alkohol als Heizmaterial benützt werden. In neuerer Zeit ist der Holzgeist ein wichtiger Körper geworden, der vielfach in der Fabrikation der Teerfarben und zu vielen anderen Zwecken angewendet wird.

Der rohe Holzgeist, wie er ursprünglich aus dem Holzessig gewonnen wird, ist ein Gemenge aus Methylalkohol, Essigsäuremethylester, allen leicht flüchtigen Zersetzungsprodukten der Essigsäure (Azeton, Aldehyd, Dimethylazetat) und der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Die Reindarstellung des Methylalkohols ist daher mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft und wir werden darauf an späterem Orte zurückzukommen haben.

Der Holzteer.

Die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n-6}$.

Die Eigenschaften der im Teer vorkommenden Produkte weichen, soweit sie Kohlenwasserstoffe sind, ziemlich weit von einander ab, und jene, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, sind durchwegs Flüssigkeiten von geringem spezifischem Gewichte, aber verschiedenen Siedepunkten, welche verschiedenen, nach einem bestimmten Typus zusammengesetzten Reihen angehören und von denen jene aus der »aromatischen« Reihe $C_n H_{2n-6}$ (Benzol, Toluol, Xylol, Kumol, Zymol) die bestgekannten sind.

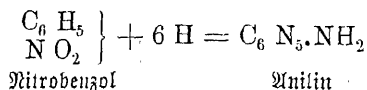
Benzol	siedet	bei	82°,	spezifisches Gewicht	0·850
Tuluol	»	»	111°,	» »	0·870
Xymol	»	»	139°,	» »	0·875
Kumol	»	»	166°,	» »	0·887
Zymol	»	»	175°,	» »	0·850

Diese Körper haben die Eigenschaft, durch Substitution Basen zu liefern, die durch Behandlung mit oxydierenden Körpern in Farbstoffe (sogenannte Teerfarben, Anilinfarben) übergeführt werden können.

Als Beispiel möge hier die Umsetzung des Benzols angeführt werden:

Benzol besitzt die Formel $C_6 H_6$, durch Überführung von Benzol in Nitrobenzol $= \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ N O_2 \end{matrix}\right\}$ und Behandlung desselben mit Wasserstoff im Entstehungsmomente erhält man das Anidobenzol.

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ N\,O_2 \end{matrix}\right\} + 6\,H = C_6\,N_5.NH_2$$

Nitrobenzol Anilin

Nach demselben Schema können aus dem Toluol, Kumol, kurz aus allen in diese Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffen Nitroverbindungen und Amine dargestellt werden, welche bei passender Behandlung in farbige Körper übergehen.

Gegenwärtig werden die Teerfarben ausschließlich aus Steinkohlenteer gewonnen und dies wäre auch aus Holzteer möglich; bis nun liegen in dieser Richtung nur Versuche vor, welche aber vollständig gelungen sind.

Im Holzteer wurden neben den bei höherer Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol usw. noch einige andere nachgewiesen, welche sich durch sehr nieder liegende Siedepunkte und geringes spezifisches Gewicht auszeichnen. Es sind dies die folgenden Kohlenwasserstoffe:

Iridol	siedet	bei	47° C,	spezifisches	Gewicht	0.660
Zitriol	»	»	52° »	»	»	0·700
Rubidol	»	»	57° »	»	»	0·750
Koridol	»	»	60° »	»	»	0·800
Benzidol	»	»	70° »	»	»	0·850

Auch diese Kohlenwasserstoffe können durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt werden, aus welchen sich durch Reduktion Amine darstellen lassen, welche ihrerseits wieder in farbige Verbindungen umgewandelt werden können. Zur Zeit fehlen noch eingehendere Untersuchungen über diese Körper fast vollständig.

Naphthalin und Paraffin.

Das Naphthalin und das Paraffin sind zwei Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls im Holzteer vorkommen, bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und sich durch hochliegende Siedepunkte auszeichnen. Das Naphthalin erscheint in Form glänzender weißer Blättchen, welche bei 79° C schmelzen, bei 212° C sieden; die Zusammensetzung des

Naphthalins ist $C_{10} H_8$. Aus dem Naphthalin läßt sich durch Nitrierung Nitronaphthalin $C_{10} H_7 NO_2$, und aus diesem Naphthilamin gewinnen, welches zur Fabrikation von gelben und roten Farbstoffen dient.

Die im Holzteer vorkommenden Kohlenwasserstoffe mit den höchstliegenden Siedepunkten 360 bis 400° C werden als Paraffine bezeichnet und gehören wahrscheinlich der Reihe $Cn H_2n$ an. Die Paraffine haben je nach dem Material, aus welchem sie gewonnen werden, verschieden hohe Schmelzpunkte, zwischen 40 bis 65° C, und alle hierher gehörenden Verbindungen zeichnen sich durch sehr große chemische Indifferenz aus.

Viele Sorten des Holzteers besitzen eine dickflüssige und griesige Beschaffenheit, was auf einen hohen Gehalt an Paraffinen schließen läßt; tatsächlich wurde auch das Paraffin zuerst aus Buchenholzteer (von Reichenbach) dargestellt; da aus dem Rohpetroleum und dem Braunkohlenteer bedeutende Mengen Paraffin in der Raffination gewonnen werden, ist es nicht lohnend, aus dem Holzteer Paraffin zu gewinnen.

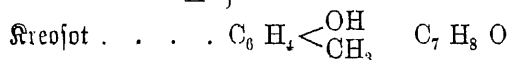
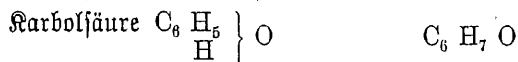
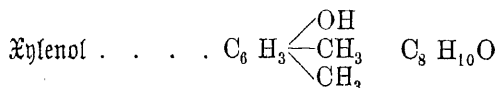
Kohlenwasserstoffe, welche sich außer den genannten ebenfalls in geringen Mengen im Holzteer vorfinden, sind Chrysen $C_{12} H_8$, Reten $C_{18} H_{18}$, Pyren $C_{15} H_{15}$.

Die sauerstoffhaltigen Teerprodukte (Kreosot).

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche sich im Holzteer vorfinden, sind teils Glieder der Phenolreihe oder gehören der Guajakolreihe an; die Flüssigkeit, welche mit dem Namen Holzteer-Kreosot bezeichnet wird, besteht aus einem Gemenge der hierher gehörenden Verbindungen. Die der Phenolreihe angehörigen Verbindungen sind:

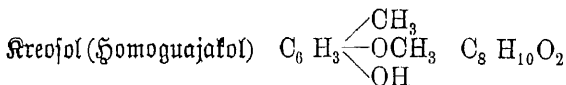
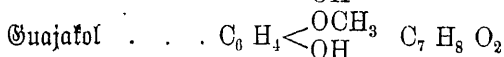
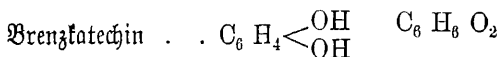
Karbolsäure $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ $C_6 H_7 O$

Kreosot . . . . $C_6 H_4 <\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$ $C_7 H_8 O$

Xylenol . . . . $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ $C_8H_{10}O$

Die Karbolsäure (Phenol) kommt unter diesen drei Säuren in geringster Menge vor. Die Verbindungen aus der Guajakolreihe, welche im Holzteer gefunden werden, sind:

Brenzkatechin . . $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ $C_6H_6O_2$

Guajakol . . . $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}$ $C_7H_8O_2$

Kreosol (Homoguajakol) $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$ $C_8H_{10}O_2$

Aus dem Steinkohlenteer läßt sich ebenfalls »Kreosot« darstellen, welches aber in chemischer Beziehung fast ausschließlich aus Karbolsäure besteht, und nicht für die medizinischen Zwecke gebraucht werden kann, wozu das Holzteer-Kreosot dient. Dieses ist eine eigentümlich scharf nach Rauch riechende Flüssigkeit, welche auf der Haut Brandblasen hervorbringt, Eiweiß gerinnen macht und sehr kräftig antizymotisch und antiseptisch (gärungs- und fäulniswidrig) wirkt; die konservierende Wirkung des Räucherns von Fleisch beruht auf dem Gehalte des Holzrauches an diesem Körper.

Seitdem man in einigen Städten die Fabrikation von Leuchtgas aus Holz eingeführt hat, kommen auch Holzteer-Kreosote im Handel vor, welche sehr reich an Karbolsäure sind, und diese Erscheinung läßt sich auf die Verhältnisse zurückführen, unter denen der Teer, aus welchem das betreffende Kreosot gewonnen wurde, entstand.

Wenn es sich darum handelt, aus dem Holze leuchtende Gase zu gewinnen, muß das Holz so schnell als möglich auf hohe Temperatur erhitzt werden und unter diesen Umständen entsteht eine reichliche Menge von Karbolsäure, welche in das Kreosot übergeht. Nimmt man hingegen die trockene Destillation bei langsam gesteigerter Temperatur

vor, so erhält man Teer, welcher vorzugsweise Kreosol und Guajakol enthält.

Andere im Holzteer vorkommende Verbindungen.

Nebst den bisher geschilderten Bestandteilen des Holzteers ist von verschiedenen Chemikern noch eine ganze Reihe von Verbindungen als im Holzteer vorkommend angegeben worden; es ist zwar nicht zu bezweifeln, daß im Holzteer noch mehrere nur sehr wenig studierte Körper enthalten seien, welche aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt wurden; was man als Eupion, Pikamar, Kapnomar, Pittakall, Zedriret, Pyroxanthogen, Mesit, Xylit usw. bezeichnet, besteht wahrscheinlich aus Gemengen verschiedener Körper. Soweit diese Verbindungen bekannt sind, müssen sie als Kohlenwasserstoffe angesehen werden, welche verschiedenen Verbindungsreihen angehören; einige derselben wie das Zedriret und Chrysen, geben mit Säuren charakteristische Farbenreaktionen und das Pittakall selbst ist schön dunkelblau gefärbt. Es entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, enthält somit Stickstoff, wahrscheinlich in Form von Verbindungen, welche man als substituierte Ammoniake bezeichnet.

Bis nun hat keine von diesen Verbindungen technische Bedeutung erlangt; man hat aber Gelegenheit, sie bei der Reindarstellung des Natriumazetates zu beobachten; die noch nicht genügend geröstete Schmelze des Rohsalzes gibt beim Behandeln mit Wasser Lösungen, welche sehr schön blau, violett, rot bis orange gefärbt sind und diese Färbungen werden durch Zersetzungsprodukte der Teerstoffe hervorgebracht.

VI.
Die Holzverkohlung.

Die Verwertung des Holzes auf thermochemischem Wege kann in sehr verschiedener Weise erfolgen, entweder nach dem ältesten und wenigst einträglichen Verfahren des Kohlebrennens — wobei von der Gewinnung der Destillationsprodukte ganz abgesehen wird — oder nach neueren, mehr oder minder zweckmäßigen Verfahren, nach welchen neben Kohle die Nebenprodukte Holzessig und Teer vollständig oder teilweise gewonnen werden.

Das erstgenannte Verfahren — das Kohlebrennen — wird trotz der wenig ökonomischen Ausnützung, welche das Holz erfährt, noch in sehr vielen holzreichen Ländern Europas, Steiermark, Ungarn, Skandinavien usw., in großem Maßstabe angewendet, weil dort das Holz oft nur in Form von Kohle mit einigem Nutzen angewendet werden kann oder besondere Nachfrage nach Holzkohle besteht.

Das Kohlebrennen.

Die Stöße oder Haufen, welche man in verschiedener Form aus dem zu verkohlenden Holze aufbaut, werden bekanntlich Meiler genannt und müssen eine solche Einrichtung erhalten, daß das Holz in ihnen nicht mit Flamme verbrennt, sondern nur trocken destilliert und den Destillationsprodukten der Austritt ermöglicht ist. Damit dies möglich sei, überdeckt man den fertiggestellten Meiler mit einer ziemlich dicken Schicht von Erde oder Kohlenklein, welche das Entweichen der dampfförmigen Destillationsprodukte gestattet und bringt an verschiedenen Stellen des Meilers verschließbare Öffnungen an, welche es ermöglichen, den zur unvollständigen Verbrennung einer gewissen Holzmenge notwendigen Luftstrom an jenen Stellen in den Meiler treten zu lassen, an welchen die trockene Destillation erfolgen soll.

Weil es nur dann möglich ist, ganz gleichförmig gebrannte Kohlen zu erhalten, wenn sich das Feuer mit einer gewissen Regelmäßigkeit durch alle Teile des Meilers fortpflanzt, ist es von großer Wichtigkeit, dem Meiler die hierfür geeignetste Form zu geben, und die Erfahrung lehrt, daß es in diesem Falle am zweckmäßigsten ist, den Meiler in Gestalt eines Kegels oder einer Halbkugel aufzubauen.

In früherer Zeit wurden die sogenannten liegenden Meiler häufig verwendet. Sie hatten ein Rechteck zur Basis und wurden so aufgebaut, daß die obere Fläche des Meilers eine geneigte Ebene darstellte; die Seitenwände waren mit Brettern belegt, welche durch außen angebrachte Pfähle gestützt wurden, um das Kohlenklein, womit auch die Seitenflächen des Meilers bedeckt sein müssen, zusammenzuhalten. Gegenwärtig werden Meiler von dieser Form nur mehr selten angewendet, weil es bei diesem Aufbau des Meilers nicht möglich ist, das Feuer so gleichförmig zu leiten, wie bei den kegelförmigen Meilern.

Der Aufbau eines kegelförmigen Meilers erfolgt in der Weise, daß man auf der völlig geebneten Kohlenstätte, deren Oberfläche zweckmäßig mit Kohlenklein bedeckt wird, um die unmittelbare Berührung des Holzes mit der feuchten Erde hintanzuhalten, einen vertikal stehenden Pfahl, den Quandelstock, aufrichtet und rings um diesen Holzscheite so anlehnt, daß sie schwach gegen den Quandelstock geneigt sind. Der weitere Aufbau des Meilers findet entweder ganz aus aufrecht stehenden oder auch horizontal geschichteten Scheitern statt und der Meiler erhält eine halbkugelige Form oder die Gestalt eines abgestutzten Kegels. An der Basis desselben bringt man einen vom Umfange des Meilers bis an den Quandelstock reichenden Kanal an, durch welchen die Entzündung des Meilers erfolgt oder gibt zweckmäßig dem Meiler die Einrichtung, daß der Quandel nach beendetem Aufbau des Meilers ausgezogen und die zylindrische Öffnung, welche hierdurch entsteht, mit leicht brennbarem Materiale: Reisig, gespaltenen Bränden (Röstholz) ausge-

füllt wird; die Entzündung des Meilers erfolgt dann von oben.

Nach Vollendung des Aufbaues erhält der Meiler die oben erwähnte Decke, welche man in der Weise anfertigt, daß man rings um den Fuß des Meilers Reisig schichtet und das Holz mit Rasen überdeckt, auf welchem dann die Schicht von Kohlenklein angebracht wird. Die Reisigschicht hat den Zweck, am Beginne der Arbeit unten ziemlich reichlich Luft in den Meiler treten zu lassen und hierdurch die allseitige Ausbreitung des Verkohlungsvorganges zu befördern; die Rasendecke bietet einen sehr dicht anliegenden Verschluß, kann aber auch weggelassen werden; in diesem Falle ist es aber notwendig, die aus Kohlenklein bestehende Deckschicht etwas dicker zu machen, als wenn gleichzeitig Rasen verwendet wird.

Beim Aufbau des Meilers werden die größten Klötze in die Mitte gesetzt, weil hier andauernd die höchste Temperatur herrscht und die vollständige Verkohlung möglich wird; nach außen hin wendet man schwächere Scheiter an, gebraucht aber immer die Vorsicht, die zwischen den einzelnen Scheiten bleibenden Räume mit dünnem Astholz auszufüllen. Zweckmäßig wendet man auch den Kunstgriff an, diese Zwischenräume mit Kohlenklein auszufüllen; sobald der Meiler in Brand gesteckt wird, gerät dieses Kohlenklein rasch in Glut und bewirkt die trockene Destillation des Holzes. Weil in diesem Falle der größte Teil der Wärme, welche zum Garbrennen der Kohle erforderlich ist, durch das Verbrennen des Kohlenkleins geliefert wird, erhält man eine größere Ausbeute an Kohle als man ohne Anwendung dieses Kunstgriffes erzielen würde. (Amerikanische Meiler.)

Die Decke des Meilers wird an dem oberen Teile und namentlich an der Wölbung dicker gemacht als unten, weil verhütet werden muß, daß die Dämpfe leicht nach oben entweichen; würde dies geschehen, so wäre die Folge, daß im Innern des Meilers ein zu kräftiger Luftzug entstünde und ein Teil der fertigen Kohle zwecklos verbrennt. Abb. 1 gibt die Ansicht eines Meilers von

ieder und Abb. 2 stellt den Querschnitt dar
Art des Aufbaues wechselt in verschiedenen

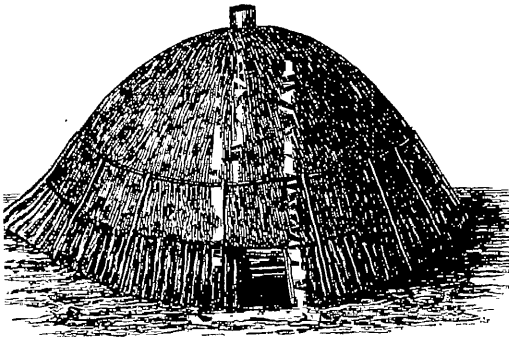
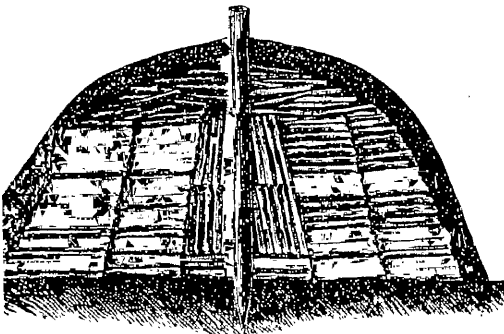
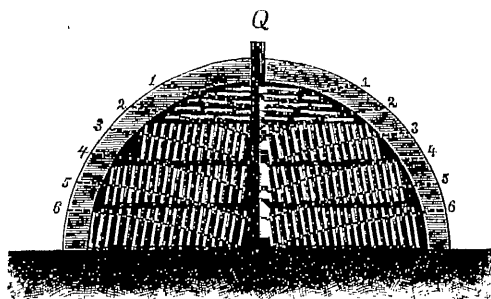
Abb. 1.

—*bisweilen wird die ganze unterste Schicht der
gestellt und auch der ganze Meiler in dieser Weise

Abb. 2.

bisweilen besteht nur der nächst dem Mittel=
gende Teil des Meilers aus aufrecht stehenden
er Rest aus horizontal geschichteten Scheitern usw.

Am zweckmäßigsten scheint es zu sein, den ganzen Meiler aus vertikal gestellten Scheitern zu errichten, weil die sich aus dem Holze entwickelnden Gase zwischen den aufrecht stehenden Scheitern am leichtesten emporsteigen können und auch beim Zusammensinken des Meilers in sich selbst die Kohlen nicht so stark zerbrochen werden, wie dies der Fall ist, wenn der Meiler aus horizontal liegenden Scheitern hergestellt wurde.

Ebenso wechselnd wie die Gestalt der Meiler und die Art ihres Aufbaues ist die Größe derselben; in Steiermark, wo sehr viel Holzkohle für die Zwecke der Eisenfabrikation dargestellt wird, errichtet man (meist liegende) Meiler mit mehr als 300 m^3 Rauminhalt, kleine Meiler haben oft nur 25 bis 30 m^3 Inhalt. Als zweckmäßigste Größe der Meiler gibt man 90 bis 160 m^3 an; diese Zahlen zeigen schon durch ihren großen Unterschied, daß sie keinen praktischen Wert haben. In Rußland (Wolhynien) sollen Meiler von 20 bis 30 m Durchmesser und einem Inhalte von 1000 bis 2000 m^3 gebaut werden, welche sehr lange Zeit in Brand erhalten werden, und bei welchen weniger auf die Kohlen als auf den Teer Wert gelegt wird. Ein richtig gebauter Meiler, welcher während des Brandes gehörig überwacht ist, wird immer Kohlen von guter Beschaffenheit ergeben — einerlei, ob der Meiler groß oder klein angelegt wurde. Der kleine Meiler wird zwar in kürzerer Zeit gargebrannt sein als der große, ein Umstand, der aber dadurch ausgeglichen wird, daß man zum Ausbau und zum Zerlegen eines kleinen Meilers verhältnismäßig mehr Zeit bedarf als bei größeren Meilern. Das wichtigste Moment bei der Anlage des Meilers ist, ihn so zu bauen, daß der Luft nach allen Teilen des Meilers in entsprechender Weise Zutritt und den sich bildenden Gasen und Dämpfen Abzug verschafft wird. Wäre ersteres nicht möglich, so könnte das Feuer nicht zu den Holzpartien gelangen, dieselben würden zu schwach erhitzt und infolgedessen Brände geben; durch die Hemmung des Abzuges der Dämpfe könnte aber sehr bald im Innern des Meilers ein Druck von solcher Höhe

entstehen, daß die Decke abgeworfen und das Holz in Flammen ausbrechen würde. Um den Dämpfen den Ausweg zu gestatten und den Luftzug im Meiler regeln zu können, bringt man rings am Umfange des Meilers Öffnungen an, welche in gewissen Abständen voneinander liegen und steckt den fertigen Meiler am zweckmäßigsten dadurch in Brand, daß man in den durch Ausziehen des Quandelstockes Q entstandenen Schacht glühende Kohlen und Reisig oder gespaltenes Röstholz wirft, während alle Öffnungen an dem Meiler, bis auf die oberste in der Mitte befindliche, geschlossen bleiben. Es dringt nunmehr durch die unterste

Abb. 3.

Schicht der Decke, welche, wie erwähnt, aus Reisig besteht, Luft ein und nährt das im Quandelschacht befindliche Feuer, worauf alsbald aus dem Schacht Rauch und später auch Flammen hervordringen.

Nach Verlauf von etwa einer Stunde hat sich die Glut ziemlich gleichförmig auf alle Holzstücke übertragen, welche dem Quandelschacht zunächst liegen, und man beginnt nun die Verkohlung so zu leiten, daß zuerst die obersten Partien des Holzes in Kohle umgewandelt werden. Man schließt nämlich die an der höchsten Stelle des Meilers befindliche Öffnung Q des Quandelschachtes, Abb. 3, und öffnet gleichzeitig die höchstgelegenen Luftzüge 1 am Umfange des Meilers. Die Dämpfe nehmen nunmehr durch diese

ihren Weg nach außen und die von unten eindringende Luft wird nach dieser Richtung gesaugt; die Verkohlung der obersten Holzpartie findet beiläufig in der Weise statt, wie dies durch die punktierte Linie angedeutet wird.

Die aus den Zugöffnungen entweichenden Dämpfe sind anfangs von dunkler gelber Farbe, schwer und von empyreumatischem Geruche; sobald der Verkohlungsprozeß in der betreffenden Zone sich im letzten Stadium befindet, werden die Dämpfe durchsichtig und bläulich. Das Eintreten dieser Erscheinung gilt als Zeichen der Beendigung des Prozesses; man verschließt die Luftzüge 1, öffnet jene in der Zone 2, zieht hierdurch das Feuer nach dieser Zone usw. Die Geschicklichkeit desjenigen, welcher den Gang des Meilers zu überwachen hat, muß eben darin bestehen, beurteilen zu können, wann die trockene Destillation beendet ist und sich an der betreffenden Stelle des Meilers nur mehr glühende Kohlen befinden; wenn dies eingetreten ist, sollen die Luftzüge sofort geschlossen werden, weil dann die nachströmende Luft nur Kohle verzehrt.

Da bei der Verkohlung des Holzes stets eine Volumsverminderung stattfindet, so muß der Meiler notwendigerweise in sich zusammensinken, die Bewegung ist in den oberen Teilen am stärksten. Infolge dieser Bewegung kann es geschehen, daß sich in der Decke Risse bilden, welche die Veranlassung eines starken, direkt nach oben gehenden Luftstromes sind, der den Verbrennungsprozeß zu lebhaft gestalten würde. Der Köhler muß in diesem Falle sogleich alle Risse in der Decke mit feuchtem Kohlenklein zuwerfen, und es ist überhaupt der wichtigste Teil seines Geschäftes, die Strömung der Luft durch die verschiedenen Zonen des Meilers in der Weise zu leiten, daß alle so gleichförmig als möglich erwärmt werden und sich auch infolgedessen gleichartige Kohle ergibt.

Vollkommene Gleichartigkeit der Kohlen zu ereichen ist unmöglich, weil sich ja die einzelnen Teile des Meilers unter sehr verschiedenen Verhältnissen befinden. Die um den Quandelstock befindlichen Kohlen, welche rings von anderen

Kohlen umgeben sind, werden sehr lange in starker Glut erhalten und sind dementsprechend tief schwarz, hart und klingend; je weiter nach außen die Kohlen liegen, desto kürzer ist die Zeit, während welcher sie erhitzt werden, und desto niederer die Temperatur; diesen Faktoren entsprechend ist auch die Kohle weniger stark gebrannt und man findet am Umfange des Meilers und in den tiefsten Partien desselben die größte Anzahl von »Bränden«.

Wenn der Meiler völlig ausgebrannt ist, muß man ihn noch sorgfältig untersuchen, ob sich nicht in der Decke Öffnungen gebildet haben — es würde hierdurch ein großer Teil Kohle durch direkte Verbrennung verloren gehen. Um das schnellere Abkühlen der Kohlen zu bewerkstelligen, wird an manchen Orten der gar gebrannte Meiler mit sehr nassem Kohlenklein, wohl auch mit nassem Sand bedeckt; sobald diese Schichten trocken geworden sind, entfernt man sie und ersetzt sie durch neue. Derselbe Zweck könnte auch dadurch erreicht werden, daß man den wohl bedeckten Meiler zeitweilig mittels einer kleinen Feuerspritze regenartig besprengt. Wenn man einen Meiler sich selbst überläßt, so dauert es wegen der sehr geringen Wärmeleistungsfähigkeit der Kohle sehr lange, bis er auseinandergenommen werden kann. Man läßt daher den Meiler nach dem Garwerden nur etwa 36 bis 48 Stunden stehen, damit er einigermaßen abkühlt, öffnet dann die Decke am Fuße des Meilers, zieht hierauf eine Partie Kohlen hervor, welche sofort mit feuchtem Sand überdeckt werden müssen, und schließt die Öffnung in der Decke sofort wieder. Nach dem völligen Erkalten des ersten Anteiles der ausgezogenen Kohle wird ein zweiter ausgezogen usw.

Die Köhler legen große Sorgfalt auf das richtige Ablöschen der Kohle und verschmähen womöglich den Gebrauch des Wassers, wobei sie als Grund angeben, daß die Beschaffenheit der Kohle durch das Ablöschen mit Wasser verringert werde. Dies ist in physikalischer Beziehung auch der Fall: langsam ausgebrannte Kohlen behalten ganz die Form des Holzstückes, aus welchem sie entstanden,

werden nur wenig rissig und solche große Kohlenstücke, namentlich wenn sie glänzend und hellklingend sind, sind die geschätzteste Kohlengattung.

Löscht man noch sehr heiße Kohle durch Aufgießen von Wasser, so zerreißt die Kohle, welche sich im Innern nicht so rasch zusammenziehen kann, wie an der Oberfläche, nach allen Richtungen, zerfällt dann leicht in viele kleine Stücke und verliert den hellen Klang. Das Zerfallen der großen Stücke in viele kleinere bewirkt auch das Entstehen einer bedeutenden Menge des geringwertigen Kohlenkleins.

Über die Vorgänge bei der Holzverkohlung in Meilern hat F. Denz, bosnisch-herzegowinischer Forstbeamter in der letzten Zeit umfassende Versuche angestellt, die im »Zentralblatt für das gesamte Forstwesen«, Wien 1910, Heft 12, veröffentlicht sind. Hinsichtlich der Versuchsanordnung und der sonstigen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden, doch geben wir die wichtigsten Schlußfolgerungen wieder. Aus den Ergebnissen seiner Versuche folgert Denz:

Der aus den Erfahrungen, die bei der trockenen Destillation des Holzes gesammelt wurden, abgeleite Verhältnissatz über die Verkohlungsdauer kann auf die Holzverkohlung im Meiler keine Anwendung finden.

Die häufig vertretene Ansicht, daß die Kohlenqualität um so besser und die Ausbringung um so höher ist, je langsamer der Meiler kohlt, trifft nicht zu. Nicht ein langsamer, sondern ein den Kohlungsverhältnissen angemessener — sogar mäßig beschleunigter — Kohlgang ergibt die besten Resultate.

Die Rauchlöcher einer Verköhlungszone müssen so lange offen gelassen werden, bis der aus ihnen entweichende Rauch eine lichtblaue Färbung annimmt. Erst während des Blaugehens wird die Kohle gar und bekommt die erforderliche Festigkeit. Auch entweichen während dieser Periode die Verkohlungsgase, welche, werden die Rauchlöcher vor dem Blaugehen geschlossen, das Schütten des Meilers bewirken.

Zu seinem kontinuierlichen Fortgange bedarf der Prozeß der Holzverkohlung der erforderlichen Luftmenge.

Wird ihm diese willkürlich entzogen, dann ist die Erzielung einer guten Kohlenqualität sowie das erforderliche gleichmäßige Garkohlen des Meilers unmöglich.

Bei gleicher Luftmenge geht die Verkohlung um so leichter vor sich, je schwächer das Kohlholz ist.

Zur Erzielung einer gleichen Kohlenqualität muß der Kohlgang im schwachen Holze rascher sein als im starken.

Die Verkohlung starken Holzes erfordert die Beigabe einer größeren Luftmenge.

Die Ausbringung der Festmasse ist bei der Verkohlung jungen Holzes und selbst bei solchem aus jüngeren Stammteilen höher als aus altem Holze.

Das Gewicht der Kohle aus Rotbuchenholz ist am höchsten bei der Verkohlung jungen Stammholzes, dann bei Astholz, Scheitholz, während überaltes Holz die leichteste Kohle ergibt.

Die Meilergröße darf bei Kohlhölzern von verschiedener Stärke nicht willkürlich genommen werden, sondern ist der betreffenden Stärkeklasse anzupassen: je größer das Kohlholz, desto größer die Meiler — und umgekehrt.

Im überstarken Kohlholze geht der Prozeß der Holzverkohlung — selbst bei Vorhandensein einer genügenden Luftmenge — nur schwer vor sich.

Der Arbeitsaufwand ist am höchsten bei überstarkem Kohlholze, geringer bei Astholz, während Scheit- und Prügelholz den geringsten Arbeitsaufwand erfordern.

Die Kohlenausbringung ist sowohl dem Volumen als auch dem Gewichte nach bei kurzem Holze höher als bei langem.

Der Kohlgang ist bei langem Kohlholze für den guten Erfolg viel zu rasch.

Langes Kohlholz verlangt viel mehr Nachfüllungen als kurzes. Das vermehrte Nachfüllen schädigt die Ausbringung.

Bei langem Kohlholze erfolgt das Zusammenlegen der Kohle nur schwer. Der Abschluß der bereits garen

Kohle von der Einwirkung der Schwelhitze erfolgt nicht in dem erwünschten Maße, daher muß eine Auslaugung der Kohle stattfinden..

Die Verkohlungsgase können bei Verwendung langen Kohlholzes leichter zwischen der garen Kohle zirkulieren, wodurch diese zersetzt wird.

Die Gefahr des Schüttens ist im langen Kohlholze größer als im kurzen.

Der Arbeitsaufwand beim Kohlen steigt mit der Kohlholzlänge.

Der Kohlgang folgt eher der zuströmenden als der anziehenden Luft in dem Falle, wenn die Luftquelle unterhalb oder vor der Verkohlungszone liegt. Den Kohlgang aufwärts zu leiten ist unmöglich.

Die Verkohlung zieht immer dem tiefer liegenden Orte der Verkohlungsvorrichtung zu, beziehungsweise eilt an der tieferen Stelle voraus.

Hat beim liegenden Meiler die Kohlstätte einen Anlauf, dann eilt der Kohlgang an der Oberfläche des Meilers voraus, ist die Kohlstätte horizontal, dann zieht der Kohlgang in einer senkrechten Linie vorwärts, hat aber die Kohlstätte ein Gefälle, dann bleibt der Kohlgang an der Meileroberfläche zurück.

Ist bei den stehenden Meilern die Kohlstätte auf einer Seite tiefer als auf der anderen, dann zieht der Kohlgang der tiefer liegenden Seite als der stärksten Luftquelle und, weil sich dort auch das Meilenwasser absetzt und verdampft, zu. Ist die Kohlstätte in der Mitte tiefer als an der Peripherie, so bleibt die Verkohlung im Quandel stehen und will nicht aufsteigen. Hat die Kohlstätte einen zu starken Anlauf gegen die Mitte, dann steigt die Verkohlung allsogleich in die Haube, breitet sich rasch aus und nimmt einen, dem Verlaufe des Prozesses nicht zuträglichen Gang an, indem die Verkohlung an der Mantelfläche des Meilers vorauseilt und im Quandel zurückbleibt. Besitzt die Kohlstätte auch nur an einer

Stelle innerhalb ihrer Kreisfläche eine Einsenkung, dann setzt sich die Verkohlung dort fest.

Im liegenden Meiler kann mit Vorteil nur vollkommen gleichlanges und gerades Holz zur Verkohlung gelangen. Minderwertige Holzsortimente erfordern einen viel zu hohen Arbeitsaufwand.

Nachdem derzeit kein Forstwirt solche, einen hohen Nutzwert besitzende Holzsortimente der Verkohlung zuführen wird, muß der liegende Meiler in seiner gegenwärtigen Form als eine weniger ökonomische Kohlungsmethode hingestellt werden.

In den Kohlenmeilern verläuft der Verkohlungsprozeß in der Weise, daß sobald nach vorhergegangenem direkten Anfeuern des im Meiler befindlichen Kohlholzes derjenige Hitzegrad erreicht ist, in dem die Verkohlungstemperatur des Holzes liegt, die Verkohlung, ohne einer fremden Heizkraft zu bedürfen, von selbst vor sich geht. Die aus diesem Prozesse zur Entwicklung gelangende Wärmeintensität besitzt die Energie zur Erhaltung desselben. Zum Einleiten der Verkohlung bedarf es ziemlich hoher Temperaturen; je nach der im Meiler befindlichen Holzart und nach dem Holzsortimente erreicht dieselbe 315 bis 420° C. Ist aber die Selbstverkohlung eingetreten, dann geht sie unter bedeutend niederem Hitzegrade — 240 bis 280° C an der Verkohlungszone gemessen — vor sich. Daraus folgt:

Die Holzverkohlung in Meilern ist ein zufolge beschränkten Luftzutrittes gedämpftes Brennen, welches das Schwinden des Holzvolumens auf das Volumen der Holzkohle mit sich bringt, ohne daß nach erfolgtem Eintritte der Verkohlung ein Substanzverlust zufolge wirklicher Verbrennung damit verbunden wäre. Es ist ein Oxydationsprozeß ohne Lichteffekt, den man am treffendsten mit dem deutschen Ausdrucke »Schwelen« bezeichnet.

Schwaches Kohlholz bedarf zu seiner Verkohlung eines geringeren Hitzegrades als starkes gleicher Holzart.

Derjenige Hitzegrad, den sich das im Meiler befindliche Kohlholz unter Zufluß der richtigen Luftmenge aus

sich selbst erzeugt, ist dem Verlaufe des Prozesses am zuträglichsten.

Ein dem Auge sichtbares Brennen, ein Feuer oder Glühen ist bei dem eine unvollkommene Verbrennung darstellenden Prozesse der Holzverkohlung nicht konstatierbar. Ersteres dient nur zur Einleitung des Prozesses, infolge der stattfindenden direkten Anfeuerung; es darf aber nur bis zum Beginne der eigentlichen Verkohlung andauern.

Die bisherigen Benennungen bei der Holzverkohlung in Meilern als: »Feuer«, »Brennen«, »Glühen«, sowie Angaben, daß nach dem Garkohlen des Meilers in demselben eine glühende Masse stehe, welche der Abkühlung zur Kohle bedürfe, wären in Hinkunft zu vermeiden und dafür »Kohlen«, »Verkohlung« und »Kohlgang«, für »Verkohlungstemperatur« aber »Schwelhitze« zu gebrauchen.

a) Sehr gut kohlende Holze sind: Zerreiche, Birke, Trauben- und Stieleiche, Weißbuche, Rotbuche, Esche, Ahorn, Ulme. b) Bei schwererem Kohlgange eine hohe Ausbringung an Kohle ergaben: Fichte, Tanne, Weißkiefer, Schwarzkiefer. c) Einen trägen Kohlgang bei geringer Ausbringung zeigen: Weiße Weide, Salweide, Schwarzpappel, Aspe, Linde.

Einen je höheren absoluten Heizeffekt eine Holzart besitzt, desto höher liegt ihre Verkohlungstemperatur. Holzarten, die einen hohen absoluten Heizeffekt besitzen, können sich die Schwelhitze nicht so leicht erzeugen wie jene mit einem höheren spezifischen Wärmeeffekt, daher zählen erstere zu den schwer kohlenden Hölzern.

Sollen Holzarten, die einen verschiedenen Wärmeeffekt aufweisen, in einem Meiler verkohlt werden, dann sind diejenigen Holzarten, welche einen geringeren spezifischen Wärmeeffekt besitzen, ihrer höher liegenden Verkohlungstemperatur in den stehenden Meilern in jener Stätte einzusetzen, welche während des ganzen Verlaufes des Verkohlungsprozesses den höchsten Hitzegrad aufweist. Dies ist die Grundlage.

Das Teerschwelen.

In einigen Ländern, namentlich in Wolhynien und Podolien, im Departement des Landes von Frankreich und überhaupt an Orten, an welchen vorzugsweise harzreiche Nadelhölzer häufig zur Verkohlung gelangen, hat man den Meilern eine solche Einrichtung gegeben, daß man wenigstens einen Teil der flüchtigen Produkte gewinnt. Weil die Teerprodukte minder flüchtig sind, als die Bestandteile des Holzessigs, erhält man sie in überwiegender Menge, und zwar gemengt mit Terpentinöl, Harz und seinen Zersetzungsprodukten. Dieser durch »Schwelen« gewonnene Teer wird dann noch des weiteren verarbeitet.

In Rußland, wo in waldreichen Gegenden das Holz und auch die Kohlen einen so geringen Wert haben, daß die Verfrachtung oft nicht lohnend ist, bildet der beim Schwelen gewonnene Teer das Hauptprodukt; im Departement des Landes, wo hauptsächlich das sehr harzreiche Holz der Seestrandkiefer (Pinus maritima) verkohlt wird, gewinnt man sehr harz- und terpentinölreichen Teer als wertvolles Nebenprodukt. Wie auch das gegenseitige Wertverhältnis zwischen Kohle und Teer stehen möge, ist vom ökonomischen Standpunkte das Teerschwelen dem einfachen Kohlenbrennen vorzuziehen, weil man bei ungeänderter Kohlenausbeute noch eine bestimmte Quantität von Teer zu gewinnen imstande ist.

Die Einrichtungen, deren man sich zum Teerschwelen bedient, sind meist sehr unvollkommen. Abb. 4 zeigt die Darstellung eines in den Landes im Gebrauche stehenden Schwelmeilers. Der Meiler wird als Halbkugel auf einer gemauerten Sohle hergestellt, welche die Form eines mit der Spitze nach unten gekehrten stumpfen Kegels besitzt, an dessen tiefster Stelle ein Rost angebracht ist, der einen schwach geneigten Kanal bedeckt. Dieser steht mit einer ausgemauerten Grube oder Kufe in Verbindung, deren oberer Rand etwas tiefer liegen muß als die Basis des Meilers, damit die

Flüssigkeit in dem Kanale nicht bis zu dem Roste emporsteigen kann.

Wenn der Meiler in gewöhnlicher Weise von oben her in Brand gesetzt ist, wird durch die sich auch nach unten verbreitende Wärme das Holz so stark erhitzt, daß das in ihm enthaltene Harz ausgeschmolzen wird und nach unten sinkt; je langsamer man den Meiler brennen läßt, eine desto

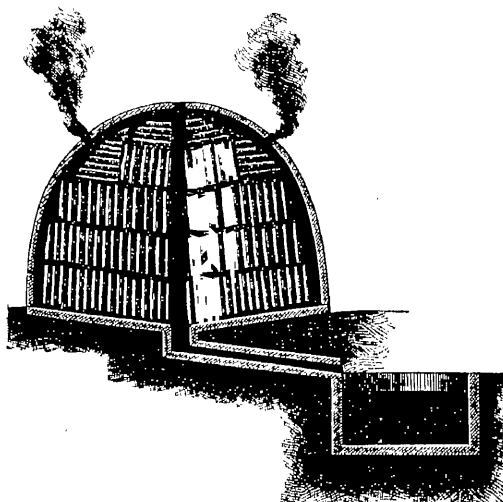
Abb. 4.

größere Menge von Harz wird unzersetzt in den Teer übergehen.

Abb. 5 stellt einen Schwelmeiler dar, welcher sich von Abb. 4 eigentlich nur dadurch unterscheidet, daß die konische Basis des Meilers im Mittelpunkte mit einem aus Gußeisen gefertigten Einsatze verbunden ist, welcher bei A mit einem rostförmigen Gitter bedeckt ist und unten in den Kanal D mündet, welcher den Teer nach dem Behälter C abführt. In C ist eine Marke angebracht, welche anzeigt,

wann der Spiegel der Flüssigkeit in O so hoch gestiegen ist, daß er mit A in gleicher Höhe steht; man schöpft dann eine entsprechende Menge von Teer aus dem Behälter

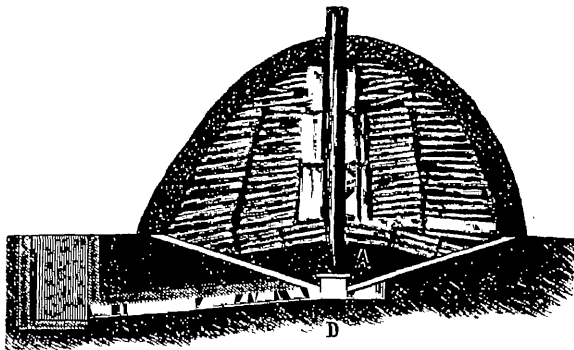
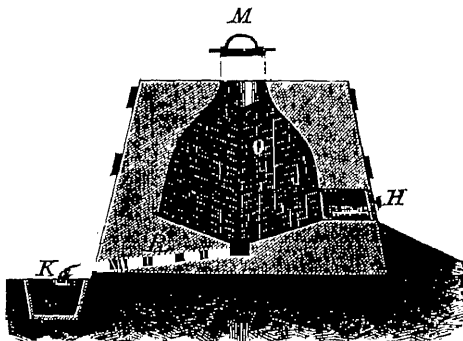
Abb. 5.

C aus, um einen großen Teil des Kanales D wieder zu entleeren.

Abb. 6.

Neben den Schwelmeilern wendet man in den Landes auch Schwelöfen an, welche »Pegliers« genannt werden und in ihrer Einrichtung eine gewisse Ähnlichkeit mit den Feld-

kalköfen besitzen. Der Peglier besteht aus einem Mauerwerke, Abb. 6, welches im Innern aus gebrannten Ziegeln hergestellt ist, während der äußere Teil aus ungebrannten Ziegeln bestehen kann und durch Eisenschließen zusammengehalten wird. Der Verkohlungsraum O hat die Form einer Glocke, ihr Boden ist nach dem Mittelpunkte hin geneigt und steht mit der Teergrube K durch einen Kanal R in Verbindung. Die fest verschließbare Seitentür H dient zum Ausziehen der Kohlen. Das zu schwelende Holz wird in Gestalt von kurzen (30 *cm* langen) und klein gespaltenen Klötzen halbmesserförmig auf die Basis des Ofens gelegt und der ganze Ofen damit angefüllt. Die Entzündung des Holzes erfolgt von oben her durch Aufwerfen brennender Späne und der Gang der von oben nach unten fortschreitenden Verbrennung eines Teiles des Holzes und der trockenen Destillation wird durch Auflegen des gußeisernen Deckels M geregelt.

Bei Verminderung der Teerschwelöfen erhält man immer nur einen gewissen Bruchteil des überhaupt zu gewinnenden Teeres nebst ganz geringen Mengen von Holzessig, welcher auf dem Teer schwimmt; ein Peglier, welcher im Mittel 10 *m* Holz im Gewichte von 4000 *kg* faßt, ergibt 759 *kg* Kohle und 440 *kg* Teer (durch Destillation in geschlossenen Gefäßen wäre aus diesem Holzquantum zirka 920 *kg* Kohle und 840 *kg* Teer zu gewinnen).

Als Hauptmaterial zum Teerschwelen dienen vorzugsweise sehr harzreiche Hölzer und namentlich ihre Wurzelstöcke liefern reiche Ausbeute an Teer, welcher seinerseits wieder durch Destillation zu Kienöl verarbeitet wird. Dann erhält man auch eine kleine Menge von Essigsäure, welche bei der trockenen Destillation entstand und dem Teer beigemengt war.

Beim Teerschwelen nach dem eben beschriebenen rohen Verfahren erhält man bei der Destillation des Teeres immer nur ein Terpentinöl von unangenehmen empyreumatischen Geruche, welcher sich auch durch wiederholte Destillation des Kienöles nicht beseitigen läßt weshalb das Öl

nur einen geringen Handelswert besitzt. Um daher ein Öl zu erzielen, welches frei von dem empyreumatischen Geruche ist, werden jetzt ebenfalls geschlossene Apparate angewendet, welche später beschrieben werden sollen.

VII.

Die Darstellung von Kohle, Holzessig und Teer in geschlossenen Gefäßen.

Die Kenntnis, daß beim Erhitzen von Holz unter Luftabschluß flüchtige Produkte entwickelt werden, ist selbstverständlich ebenso alt, als die Kunst des Kohlebrennens, und man scheint auch in sehr früher Zeit schon Versuche gemacht zu haben, diese Produkte aufzufangen. Besonders leicht gelang dies mit den pechartigen Körpern, welche beim Verkohlen von sehr harzreichen Hölzern entstehen, und schon Plinius erwähnt, daß man sich dieses Peches zum Verstreichen der Fugen an Schiffen bediente.

Die Kunst, die flüchtigen Produkte aufzufangen, ist jedoch jüngeren Datums und wir finden erst im 18. Jahrhunderte nähere Angaben über die sogenannte »Holzsäure« oder das »Acidum pyrolignosum«. Man kannte die fäulniswidrigen Eigenschaften der Holzsäure und kam schon frühzeitig auf die Vermutung, daß die Holzsäure mit der Essigsäure in Beziehung steht, auch gelang es Lowitz 1793 aus Holzsäure das Essigsäurehydrat darzustellen. Es dauerte aber bis zum Beginne des 19. Jahrhunderts, ehe man mit Bestimmtheit feststellte, daß die sogenannte Holzsäure nichts anderes sei als unreine Essigsäure.

Die fabriksmäßige Darstellung von Holzessig wurde zuerst im Jahre 1799 von Lebon in Angriff genommen und seit dieser Zeit hat sich das Verfahren der Gewinnung des Holzessigs und Teeres neben Kohle über Europa ausgebreitet.

Es ist begreiflich, daß die Fabrikationsmethode des Holzessigs im Laufe der Zeit sehr bedeutende Wandlungen durchmachen mußte. Anfangs suchte man durch passende Änderungen, welche man im Bau des Meilers vornahm, den Produkten der trockenen Destillation des Holzes nach einer gewissen Richtung Ausweg zu verschaffen und sie wenigstens teilweise zu verdichten; so roh auch diese Art der Gewinnung der Destillationsprodukte ist, verdient sie doch in den Gegenden, welche sich durch großen Holzreichtum auszeichnen und in welchen viel Kohle gebrannt wird, angewendet zu werden, und zwar um so mehr, als die ganze Einrichtung leicht von einem Orte zum anderen geschafft werden kann, es somit bei ihrer Anwendung nicht notwendig ist, die Meiler immer an demselben Orte zu errichten.

Man suchte den Übelständen, welche der Fortleitung der Destillationsprodukte aus den Meilern anhaften, namentlich der Beseitigung einer zu starken Luftströmung, dadurch vorzubeugen, daß man den ganzen Meiler in eine passend hergerichtete Grube versenkte, in welche durch am Boden mündende Röhren Luft zugeführt wurde, während die Destillationsprodukte durch Röhren, welche im oberen Teile der Grube angebracht waren, fortgeführt werden.

Ein weiterer Fortschritt lag in der Einführung der sogenannten Meiler-Öfen, bei welchen das Holz ringsum von Mauerwerk umschlossen ist. Diese Öfen wurden namentlich dadurch sehr wesentlich verbessert, daß man sie so einrichtete, daß die zur trockenen Destillation erforderliche Wärme nicht durch Verbrennen eines Teiles des Holzes im Ofen selbst geliefert, sondern von außen durch Anbringung besonderer Heizungen zugeführt wird.

Die Meiler-Öfen mit Heizung von außen bildeten den Übergang zu den kleineren völlig geschlossenen Destillationsgefäßen (Retorten), welche in Verbindung mit zweckmäßig konstruierten Kühlvorrichtungen die Gewinnung der Gesamtmenge aller Destillationsprodukte, sowie guter völlig ausgebrannter Kohle gestatten, daher gegenwärtig überall angewendet werden. Die vollkommensten Apparate dieser Art

sind jene, deren Einrichtung es gestattet, die Temperatur, bei welcher die trockene Destillation vor sich gehen soll, mit der größten Genauigkeit zu regeln und infolgedessen auch Kohle von ganz bestimmter Beschaffenheit, um die größte Menge von Holzessig und Teer, darzustellen.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß nur Apparate der letztangeführten Art jene sind, welche allgemein angewendet zu werden verdienten, weil ihnen mit Bezug auf Menge und Qualität der erzielten Produkte die größte Leistungsfähigkeit zukommt. In der Praxis können aber auch Fälle eintreten, welche die Anschaffung solcher Apparate nicht gestatten, trotzdem aber die Gewinnung der Destillationsprodukte — wenn auch nur eines Teiles derselben — sehr wünschenswert erscheinen lassen, man wird sich in diesem Falle mit einem einfacheren Apparate begnügen können.

Dies gilt namentlich für jene Fälle, in denen die Gewinnung von Holzkohle die Hauptsache, die Darstellung der flüchtigen Destillationsprodukte aber Nebensache ist; ferner auch dann, wenn man neben Kohle nur noch Teer oder rohen Holzessig oder auch beide Produkte darzustellen beabsichtigt.

Wenn es sich um die Errichtung einer stabilen Fabrik zum Zwecke der Verwertung des Holzes auf thermochemischem Wege handelt, einer Fabrik, in welcher hauptsächlich reine Essigsäure und Holzgeist, eventuell auch die Teerprodukte (Teeröle und Kreosot) dargestellt werden sollen, wird man selbstverständlich Apparate zu wählen haben, deren Einrichtung so vollkommen als möglich ist und welche nebst der Gewinnung aller bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssigen Produkte auch die Verwertung der großen Gasmengen gestatten, die bei der trockenen Destillation des Holzes auftreten.

Je nach dem Zwecke, welchen man bei der trockenen Destillation des Holzes verfolgt, können also die Vorrichtungen zur Gewinnung der Destillationsprodukte sehr verschiedene Beschaffenheit haben; einige in passender Weise angebrachte Röhren und Fässer sind die einfachsten hierher

gehörigen Apparate, die Retorten mit genau zu regulierender Temperatur die kompliziertesten, vollkommensten, aber auch zugleich die kostspieligsten.

Es hängt, wie erwähnt, ganz von den örtlichen Umständen ab, welche Apparate man anzuwenden hat und welche Produkte dargestellt werden sollen. Weil der Wert eines Produktes in dem Maße steigt, in welchem man Arbeit auf die Herstellung desselben verwendet, wird ein Fabrikant, welcher neben reiner Essigsäure und Holzgeist auch andere Produkte darstellt, den größten Gewinn aus dem Holze ziehen; es ist aber zur Erreichung dieses Zweckes auch die Errichtung einer Fabrik mit allen für diesen Zweck erforderlichen Apparaten notwendig.

Manchem Forstbesitzer ist es aber nicht darum zu tun, reine Produkte in einer besonderen Fabrik herzustellen, sondern er wünscht es unter Aufwand einer geringen Summe zu ermöglichen, aus seinem Holze neben Kohle noch Holzessig, eventuell Teer zu gewinnen, um durch den Verkauf dieser Rohprodukte einen höheren Ertrag aus seinem Holze zu ziehen, als durch das Verkohlen allein zu erreichen wäre.

In diesem Falle wird sich somit das Prinzip der Arbeitsteilung, eventuell der Vergesellschaftung empfehlen, und zwar in der Weise, daß die Waldbesitzer in ihren Forsten Kohle nebst Holzessig und Teer darstellen und diese Produkte verkaufen, oder sie, was mehr zu empfehlen ist, in einer auf gemeinschaftliche Kosten errichteten Fabrik weiter verarbeiten.

Manchem Leser dieser Zeilen wird sich die Frage aufdrängen, ob es denn überhaupt möglich sei, große Mengen von Holz dadurch zu verwerten, daß man sie zur Fabrikation der Produkte der trockenen Destillation verwendet? Diese Frage kann aber unbedingt bejaht werden, weil es die in fast allen Staaten eingeführte, schon gegenwärtig sehr hohe und noch fortwährend zunehmende Besteuerung der Landwirtschaft und der Alkoholproduktion mit sich bringt, daß die Essigsäure ununterbrochen im Preise steigt.

Wir kennen nämlich nur zwei Verfahren, nach welchen sich Essigsäure im großen darstellen läßt: jenes, wobei sie aus dem Alkohol gewonnen wird, und die Fabrikation der Essigsäure aus Holz. Der Alkohol kann nur aus Produkten des Ackerbaues dargestellt werden, die Rohmaterialien, welche in Betracht kommen, sind Getreide, Kartoffel, eventuell Weintrauben und gewisse Obstarten, namentlich Äpfel. Aus Wein, Äpfelwein, eventuell aus Bier wird nur in Ausnahmsfällen Essig dargestellt, nämlich dann, wenn die genannten Getränke durch das Eintreten der Essiggärung ungenießbar geworden sind, so daß als eigentliche Urquellen der Essigsäure das Getreide und die Kartoffel verbleiben.

Wenn man die große Summe von Arbeit erwägt, welche notwendig ist, um die genannten Bodenprodukte zu erhalten, aus ihnen Alkohol und aus diesem Essigsäure zu erzielen, so ist es begreiflich, daß der Preis dieser Essigsäure notwendigerweise weit höher sein muß, als jener der Essigsäure, welche man binnen kurzer Zeit aus dem Holze gewinnen kann. Dazu kommt aber noch ein anderer, sehr beachtenswerter Umstand:

Der Essig, welchen man aus Alkohol gewinnt, ist nie rein, das heißt er besteht nicht allein aus Essigsäurehydrat und Wasser, sondern er enthält stets eine ziemlich bedeutende Menge fremder Stoffe in Lösung und ist überdies sehr arm an Essigsäure. Um Essigsäure aus Alkoholessig rein und in hochkonzentriertem Zustande zu erhalten, muß man mit dem Essig fast genau dieselben chemischen Manipulationen ausführen, welche man mit dem Holzessig vornehmen muß, um daraus reine konzentrierte Essigsäure darzustellen; die Gestehungskosten dieser Essigsäure wären aber sehr bedeutend.

Die reine, konzentrierte Essigsäure wird aber gegenwärtig in sehr großem Maßstabe in der chemischen Industrie verwendet und findet auch immer mehr und mehr Anwendung zur Darstellung von Speiseessig, weil sich die reine, aus Holz dargestellte Essigsäure in nichts von der reinen, aus Alkohol dargestellten Essigsäure unterscheidet.

Dem aus Alkohol gewonnenen Essig gegenüber bietet die aus Holz dargestellte konzentrierte Essigsäure noch den bedeutenden Vorteil der leichteren Transportfähigkeit und vollkommenen Haltbarkeit; im gewöhnlichen Speiseessig sind 3 bis 8% Essigsäurehydrat enthalten, man hat sonach 92 bis 97% wertloser Körper in dem Essig zu versenden und er ist auch der Gefahr des Verderbens ausgesetzt; die konzentrierte Essigsäure, wie man sie aus Holz gewinnen kann, enthält 80 bis 85% Essigsäurehydrat, somit nur 15 bis 20% Wasser, welches mit der Säure transportiert werden muß.

Diese Verhältnisse bringen es mit sich, daß die konzentrierte Essigsäure immer mehr zur Anfertigung von Speiseessig verwendet wird, den man einfach dadurch erhält, daß man die konzentrierte Säure mit dem erforderlichen Quantum reinen Wassers verdünnt, färbt und aromatisiert.

Der Holzessig läßt sich aber auch noch in anderer Weise verwerten, als blos zur Gewinnung von reiner Essigsäure. Er ist infolge seines Gehaltes an antiseptisch wirkenden Teerprodukten ein so ausgezeichnetes Konservierungsmittel für Holz, daß es selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen durch sehr lange Zeit frei von Fäulnis bleibt. Bahnschwellen, Telegraphenpfähle, Holzprismen, welche zur Herstellung von sogenanntem geräuschlosen Pflaster (Stöckelpflaster) dienen, usw. erlangen durch das Imprägnieren mit Holzessig außerordentliche Dauerhaftigkeit und das Imprägnierverfahren unter Anwendung von Holzessig ist entschieden billiger als die meisten Verfahren, bei welchen andere Körper zur Imprägnierung verwendet werden. Mit Rücksicht auf die außerordentlich großen Mengen von Holz, welche alljährlich nur zur Anfertigung von Bahnschwellen verwendet werden, wird es einem Fabrikanten, welcher sich mit diesem Gegenstande befaßt, leicht sein, sehr bedeutende Quantitäten von Holzessig zu verwerten.

In jenen Fällen, in welchen es sich nur um die Gewinnung von Essigsäure, Holzgeist und Teer handelt, kann man mit sehr günstigen Ausbeute-Ergebnissen, Holzabfälle

aller Art, z. B. Späne aus Sägewerken, ausgelaugte Farbholzspäne, gebrauchte Gerberlohe, Eichenschälholz verarbeiten. Die Kohle, welche man aus diesen Materialien erhält, muß der Kleinheit der Stücke wegen auf besonders konstruierten Maschinen zu Ziegeln, sogenannten Brikettes, geformt werden, wenn sie als Brennmaterial verwendet werden soll.

Im Laufe der Jahre haben sich verschiedene Ofensysteme zum Zwecke der trockenen Destillation des Holzes entwickelt, deren wichtigste Vertreter wir nun besprechen wollen. Eine Übersicht über die gegenwärtig überhaupt in Betracht kommenden Systeme gibt die Zusammenstellung auf S. 120 und 121 nach M. Klar, die wir seinem trefflichen Handbuche »Technologie der Holzverkohlung«, Berlin 1910, S. 112, entnehmen.

Ehe wir jedoch zur Besprechung der modernen Apparate übergehen, seien zunächst die Vorschläge zur Gewinnung der Nebenprodukte bei der Meilerverkohlung und die Verkohlungsgruben erörtert, wenn sie auch heute fast nur mehr geschichtliches Interesse besitzen.

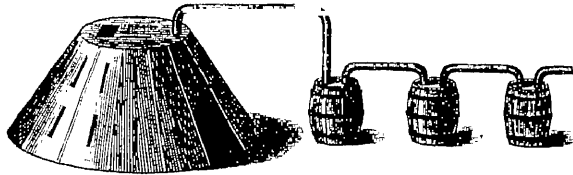
Die gedeckten Meiler.

Foucaud empfahl seinerzeit, die Meiler in einen Apparat, welcher genügend geschlossen ist, um die Dämpfe, die sich während der trockenen Destillation aus dem Holze entwickeln, in bestimmter Richtung abzuleiten, umzuwandeln. Dies soll in folgender Weise geschehen:

Der Meiler wird aus den Holzklötzen auf gewöhnliche Art in Form eines abgestutzten Kegels errichtet und dann mit Schirmen umgeben, welche die Gestalt von Vierecken haben, die sich nach oben hin so verschmälern, daß eine entsprechende Anzahl solcher Schirme zusammen die Mantelfläche des Kegels umschließt. Die Schirme sind aus Holzrahmen angefertigt und mit einem starken Flechtwerk aus Weidenruten versehen, welches an der Unterseite, zum Schutze gegen das Verbrennen, dick mit Lehm beschlagen ist. Wenn die Mantelfläche des Meilerkegels mit solchen

Schirmen umgeben ist, diese durch entsprechend angebrachte Ösen und Bolzen aus Eisen verbunden, und die zwischen den Rahmen vorhandenen Fugen mit Lehm verstrichen sind, wird die obere Fläche des Kegelstutzes mit starken Bohlen belegt, in welchen zwei Öffnungen angebracht sind, deren eine mittels einer Falltüre verschließbar ist, während in die zweite ein Rohr eingesetzt ist, welches zum Abzug der Dämpfe dient. (Abb. 7.)

Dieses Rohr ist zweimal rechtwinkelig gebogen und steht mit dem Deckel eines Fasses oder einer Kufe in Verbindung, worin sich ein Teil der Teer- und Holzessigdämpfe verdichtet; ein zweites Rohr führt von diesem Deckel nach einem zweiten Verdichtungsgefäße usw. Einige nach Belieben verschließbare Öffnungen am Fuße des Meilers dienen da-

Abb. 7.

zu, die zur langsamen teilweisen Verbrennung des Holzes (Verkohlung) erforderliche Luftmasse eintreten zu lassen. Sobald der Meiler in Brand gesteckt ist, läßt man die durch die obere Öffnung zuerst sich entwickelnden Wasserdämpfe in die Luft entweichen und schließt sie erst, wenn der empyreumatische Geruch der Dämpfe anzeigt, daß nunmehr schon Produkte der trockenen Destillation entstehen, worauf dann die Dämpfe ihren Ausweg durch die Röhren nehmen und sich in den Fässern zu Teer und Holzessig verdichten sollen.

In der Form, wie der Apparat soeben beschrieben wurde, ist er in der Praxis nicht verwendbar, denn unmittelbar, nachdem die Öffnung an der oberen Fläche des Meilers geschlossen ist, werden die Dämpfe welche sich aus dem Holze

entwickeln, ihren Ausweg nach allen Seiten hin zu nehmen trachten und dann werden durch jene Öffnung, durch welche Luft in den Meiler treten soll, Dampfströme herausgedrückt werden. Da bei einmal begonnener trockener Destillation größerer Holzmassen die Entwicklung der Dämpfe sehr mächtig ist, so wird infolge der nach außen drückenden Dämpfe das Feuer in dem Meiler erlöschen, ja es wird sogar der Fall eintreten können, daß die Dämpfe so stark entwickelt werden, daß die Schirme und die unter ihnen liegende Schicht von Kohlenklein weggedrängt werden und das erhitzte Holz, welches dann unmittelbar mit Luft in Berührung kommt, sich entzündet, so daß der ganze vormalige Meiler nunmehr ein brennender Holzhaufen ist.

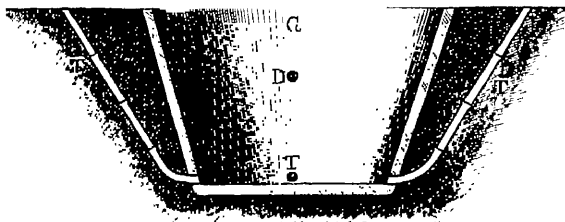
Um die Dämpfe, welche sich aus dem Holze entwickeln, tatsächlich in die Gefäße zu leiten und so vollständig als möglich darin zu verdichten, wäre es unbedingt notwendig, an diesem Apparate eine Einrichtung anzubringen, welche bewirkt, daß die Dämpfe durch das Rohr angesaugt werden, so lange dies erforderlich ist und in Wirklichkeit die trockene Destillation des Meilers in der Weise erfolgt, daß von unten durch die vorerwähnten Öffnungen stets Luft eindringt, die Verkohlung bewirkt und dann als Strom von Stickstoff und Kohlensäure, beladen mit den dampfförmigen Produkten der trockenen Destillation, durch die Röhren abzieht.

Da aus einem Meiler eine sehr große Menge von Dämpfen entweicht, so müssen notwendigerweise die Röhren und Verdichtungsgefäße bald so heiß werden, daß die flüchtigeren Destillationsprodukte, und diese sind gerade die wertvollsten (Essigsäure und Holzgeist), nicht mehr verdichtet werden und sich in den Gefäßen nur Teer abscheidet. Man könnte diesem Übelstande nur dadurch entgegenwirken, daß man an Stelle einer größeren Anzahl von Fässern bloß ein Sammelgefäß verwendet, in welches die Dämpfe nur gelangen können, nachdem sie irgend einen einfachen Kühlapparat, z. B. ein schlangenförmiges, von kaltem Wasser umgebenes Rohr, durchlaufen haben.

Diese Vorschläge besitzen heute nur mehr geschichtliches Interesse.

Die Verkohlungsgruben.

Man kann sich die Anlage einer Verkohlungsgrube in sehr einfacher Weise dadurch vorstellen, daß man sich einen kegelförmigen Meiler umgekehrt und in die Erde versenkt denkt. In Abb. 8 ist die Einrichtung einer Kohlengrube verbesserter Konstruktion angegeben. Sie besteht aus einer nach unten konisch zulaufenden Grube G, deren Wandung sehr zweckmäßig mit einer etwa 20 *cm* dicken Lehmschicht ausgekleidet ist. An der Basis dieser Gruben münden vier

Abb. 8.

oder sechs Tonröhren T, welche bis zur Erdoberfläche emporsteigen und dort durch Tonplatten ganz oder teilweise geschlossen werden können. Ein etwa 1 bis $1^1/_2$ *m* unter dem oberen Rande der Grube angebrachtes Rohr D führt die Dämpfe der Destillationsprodukte nach den Verdichtungsgefäßen, welche mit einer Vorrichtung zum Ansaugen der Destillationsprodukte verbunden sind. Wenn man den Meiler in der Grube in gewöhnlicher Weise aufgebaut hat, wirft man durch die Öffnungen der Röhre T glühende Kohlen ein und veranlaßt durch die Ventilationsvorrichtung einen schwachen Luftzug, welcher seinen Weg durch die Tonröhren nach unten und durch den Meiler nach aufwärts nehmen muß. Damit der Inhalt der Verkohlungsgrube, welche nur mit Kohlenklein bedeckt zu sein

braucht, nicht etwa durch Regen beschädigt werde, ist es zweckmäßig, über der Grube ein ganz einfaches Dach zu errichten.

Man kann, ähnlich wie bei den gedeckten Meilern, eine Anzahl solcher Verkohlungsgruben in einem Kreise anlegen, dessen Mittelpunkt ein Ventilationsapparat einnimmt, und dann den Gang der Arbeit so einrichten, daß z. B. bei einer Anzahl von sechs Gruben die Verkohlung in der Grube 1 eben beginnt, während aus der anstoßenden Grube 6 die erkalteten Kohlen weggeschafft werden; man erhält auf diese Weise einen ununterbrochenen Betrieb.

Acht Verkohlungsgruben, oben mit einem Durchmesser von 3·14 *m*, unten von 2·80 *m* und 2·80 *m* Tiefe, bei einer Verkohlungsdauer von 60 bis 80 Stunden und einer zum Abkühlen erforderlichen Zeit von 70 bis 80 Stunden ergaben bei Bedienung durch fünf Arbeiter im Laufe eines Jahres folgende Ausbeute:

Verarbeitetes Material	5.000 *m* Eichenholz	=	1,200.000 *kg*
Ausbeute	16.000 *hl* Kohle	=	250.000 *kg*
	1.000 Fässer Holzessig	=	223.500 *kg*

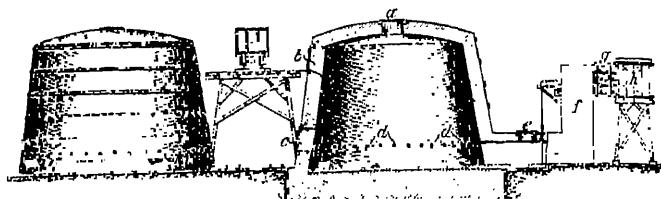
Der Holzessig ergab pro Faß 13 bis 14 *kg* farblose Essigsäure von 8° Bé.

Die Meileröfen.

Wenn es sich darum handelt, die Verkohlung des Holzes durch lange Zeit an einem und demselben Orte auszuführen, so eignen sich Vorrichtungen so primitiver Art, wie wir sie in den gedeckten Meilern und den Verkohlungsgruben kennen gelernt haben, nicht und man wendet dann fester gebaute, wenn auch etwas kostspieligere Vorrichtungen an. Wenn man z. B. ein kreisrundes Mauerwerk herstellt, in welchem man in gewöhnlicher Weise einen Meiler aufbaut und diesen mit Kohlenklein bedeckt, so erhält man eine Art von stabilem gedeckten Meiler, der nach dem Ausziehen der fertigen Kohle wieder neuerdings mit Holz beschickt wird. Setzt man auf dieses zylinderförmige Mauerwerk ein Gewölbe auf, welches

nur zwei Öffnungen besitzt, von welchen die eine verschließbare zum Eintragen des Holzes dient, während in die zweite das Abzugrohr für die Dämpfe eingesetzt ist, so gelangt man zu dem Prinzipe der Meileröfen. Bei der ältesten Form dieser Öfen wird die zur Destillation nötige Wärme durch Verbrennen eines Teiles der Charge im Ofen selbst erzeugt.

Den Typus dieser Öfen veranschaulicht Abb. 9, es ist dies der sogenannte amerikanische »Kiln«. Er besteht nach Klar, Technologie der Holzverkohlung, aus einem gemauerten Hohlkörper von Bienenkorbform, der oben eine mit Leim zu dichtende Verschlußplatte a trägt, die nach dem Anzünden aufgelegt wird. Darunter befindet sich die Holzeinwurfsöffnung b und in der Höhe der Ofensohle die Holz-

Abb. 9.

entleerungstüre c. b und c sind aus Eisenblech verfertigt, werden mit Bügeln aus Flacheisen gegen das Mauerwerk gedrückt und mit Lehm abgedichtet. Die Luft tritt durch die rings um den Ofen angeordneten Öffnungen d ein, die nach Bedarf geöffnet oder geschlossen werden können. Der Abzug für die Gase und Dämpfe geht vom tiefsten Punkte des Ofens ab, er ist mit dem Schieber f und der Klappe e versehen und mündet in den Gassammelkanal h. Der Fassungsraum dieser Öfen schwankt nach Klar zwischen 180 und 325 m^3.

Der Schwarzsche Ofen.

Der von Schwarz konstruierte Ofen ist ebenfalls ein Meilerofen und beruht auf dem Prinzipe, daß die heißen,

von besonderen Feuerungen gelieferten Gase das in einem geschlossenen Raume aufgeschichtete Holz durchziehen müssen

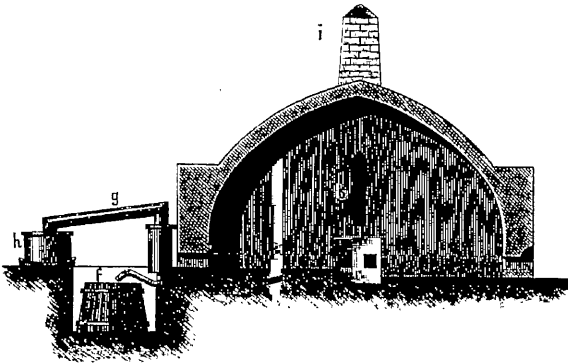
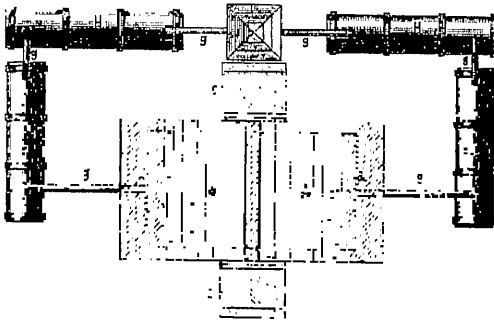
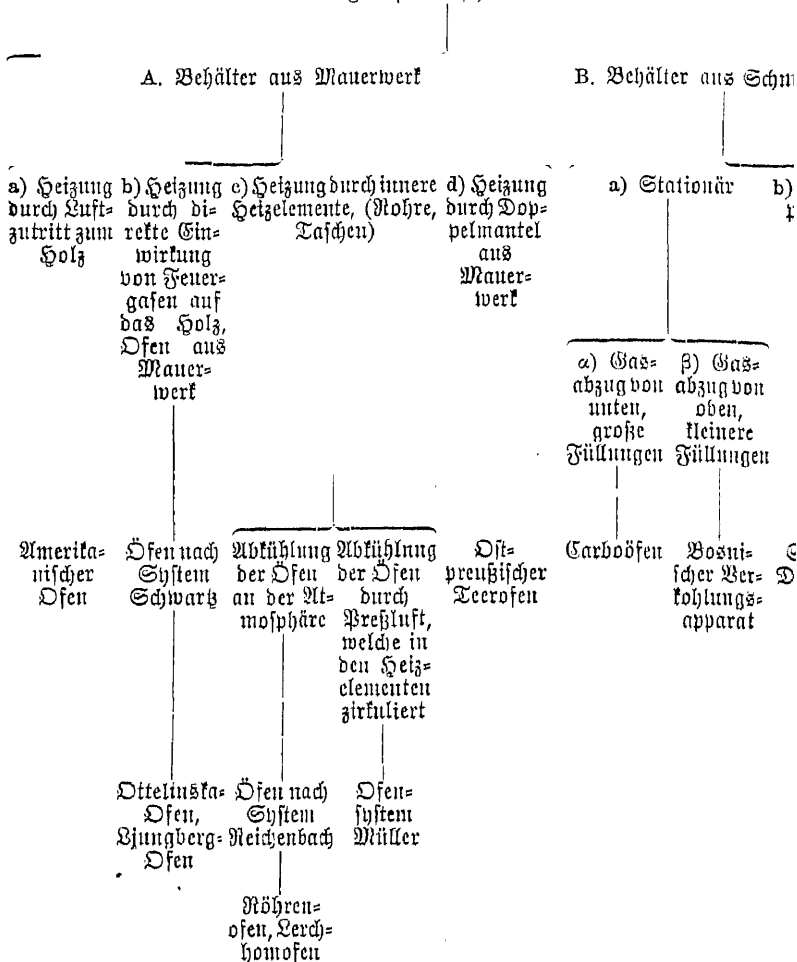
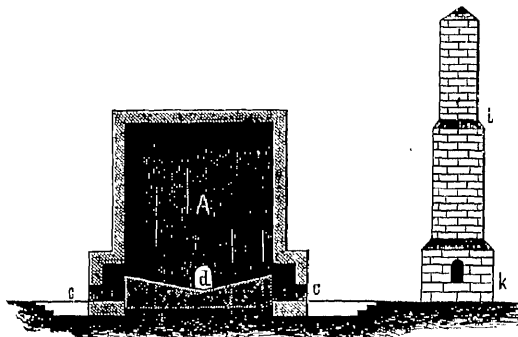
Abb. 10.

und so weit erwärmen, daß die trockene Destillation vor sich geht. Abb. 10, 11 und 12 stellen die Konstruktion

Abb. 11.

dieses Ofens dar, und zwar Abb. 10 im Querdurchschnitte, Abb. 11 im Grundrisse und Abb. 12 im Durchschnitt nach c c. Der gewölbte Verkohlungsraum A ist mit Öff=

Zusammenstellung der zurzeit in praktischem Betrieb be

Na

…en Verkohlungsapparate zur Verkohlung von Scheitholz.

nungen b versehen, durch welche das Holz eingetragen und die Kohlen ausgezogen werden; c c sind vier zu zweien nebeneinander liegende Feuerstellen. Die Destillationsprodukte und Feuergase entweichen durch die Öffnungen d und die Röhren g. Ein Ast der letzteren geht nach abwärts, ist knieförmig gebogen und taucht in einen Kübel f, in welchem sich der hochsiedende Teer ansammelt, der sich schon bei geringer Abkühlung verdichtet, weil die Mündung dieses Rohres durch Teer abgeschlossen ist, kann durch dasselbe keine Luft in den Verkohlungsraum treten. Der ab-

Abb. 12.

steigende Ast von g führt die Dämpfe und Gase in weite aus Holz angefertigte Röhren, in welchen sich Holzessig und die flüchtigeren Teerprodukte verdichten; die Gase selbst entweichen durch die Röhren s nach dem Schornsteine i. An diesem ist bei k eine Feuerstelle angebracht, in welcher beständig Feuer unterhalten wird, was einen lebhaften Luftzug in dem Schlote bewirkt.

Dieser Ofen funktioniert folgendermaßen: Die von den Feuerungen c c abgehenden Gase durchstreichen das Holz, bewirken die trockene Destillation, gelangen mit den Dämpfen nach H, wo sich die Destillationsprodukte verdichten und die Gase durch den Schornstein entweichen.

Am Beginne der Destillation entweicht aus dem Schornsteine dichter schwarzer Rauch, am Ende der Operation aber nur mehr leichte bläuliche Dämpfe, ähnlich wie aus einem fast ganz ausgebrannten Meiler. Es werden sodann sämtliche Öffnungen am Ofen und Schornsteine wohl verschlossen und die Kohlen entweder durch allmähliches Einspritzen von Wasser oder durch Stehenlassen des Ofens abgekühlt.

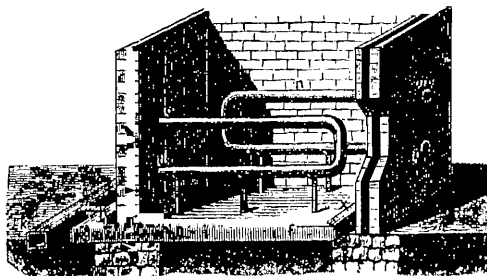
Beim Betriebe eines solchen Ofens muß ununterbrochen darauf geachtet werden, daß die Feuerungen ganz mit brennendem Holze angefüllt sind, und daß der Luftzug im Schornsteine nicht zu mächtig wird. Tritt nebst den Gasen, welche aus der Feuerung in den Verkohlungsraum gelangen, auch freier Sauerstoff ein, so wird sich das Holz entzünden und auf diese Weise kann ein großer Teil desselben völlig verbrannt werden; ist der Luftzug zu stark, so wird wohl die Hauptmenge der Destillationsprodukte unverdichtet durch den Schornstein entweichen und nur ein sehr kleiner Teil gewonnen.

Reichenbachs Ofen.

Reichenbach, ein Chemiker, welcher sich sehr eingehend mit Untersuchungen über die trockene Destillation des Holzes beschäftigte, hat einen Verkohlungsofen konstruiert, welcher sich in gewissem Sinne den Meileröfen nähert. Der Ofen, Abb. 13, enthält einen Raum von quadratischer Form, dessen Umfassungsmauern doppelt sind; die innere Mauer ist aus feuerfestem Materiale (Schamotte) angefertigt, die äußere besteht aus gewöhnlichem Ziegelbau; der Raum zwischen beiden Mauern ist mit Sand ausgefüllt. Die doppelte Mauer hat den Zweck, die Ausstrahlung der Wärme zu verhüten. In dem Raume befinden sich zwei Röhren n, welche großen Durchmesser (60 *cm*) haben und unten bei d und a mit einer, in der Abbildung nicht dargestellten Heizung in Verbindung stehen und bei r und m wieder nach außen münden.

Der von dem Mauerwerke eingeschlossene Raum wird mit Holz gefüllt und oben mit Erde, Rasen oder mit Eisenplatten bedeckt. Längs zweier Seitenwände des quadratischen Raumes laufen Kanäle x, f, g, h, durch welche die Destillationsprodukte in das Rohr k, i gelangen, wo sich der größte Teil des Teeres verdichtet, während die flüchtigen Produkte in eine Kühlvorrichtung treten und in dieser verdichtet werden.

Abgesehen von gewissen Übelständen, welche diesen und ähnlichen sehr einfach konstruierten Apparaten anhaften, ist der Reichenbachsche Ofen insoferne zweckmäßiger als die

Abb. 13.

bisher beschriebenen Vorrichtungen, weil er schon mit besonderen Feuerungen versehen ist

Da bei der Meilerverkohlung ein Teil des Holzes, aus welchem der Meiler aufgebaut ist, verbrennen muß, um die zur Destillation des übrigen Holzes erforderliche Wärmemenge zu liefern, werden sich die Kosten der Darstellung der Kohlen nicht wesentlich erhöhen, wenn man dem Apparate eine solche Einrichtung gibt, daß das zu verkohlende Holz vollständig in einen Raum eingeschlossen ist, welcher durch Erhitzen von außen so stark erwärmt wird, daß das Holz unter Hinterlassung von Kohle trocken destilliert wird.

Die schwedischen Meileröfen.

In ähnlicher Weise wie die Verkohlungsgruben und der auf S. 124 beschriebene Reichenbachsche Ofen den Übergang von den offenen Meilern zu den Meileröfen bilden, sind diese wieder als Übergang zu den später zu beschreibenden Retorten anzusehen. Es ist eine sehr große Anzahl von Konstruktionen solcher Meileröfen bekannt geworden, eine der einfachsten ist in der Abb. 14 dargestellt.

Der Verkohlungsraum G ist gewölbt und besitzt oben eine Öffnung zum Eintragen des Holzes, welche, nachdem das Gewölbe gefüllt ist, mittels eines schweren, mit Lehm gedichteten Deckels verschlossen wird; das Rohr A dient zur Abfuhr der Destillationsprodukte; der Boden des Gewölbes ist konisch und trägt in der Mitte einen Rost R, unter dem sich ein Aschenfall C befindet, der durch einen sehr genau gearbeiteten Schieber S abgeschlossen werden kann. Die während des Verkohlens vermauerte Tür T dient zum Ausziehen der fertigen Kohlen und auch zum Eintragen eines Teiles des Holzes; sie wird sofort verschlossen, sobald man durch sie etwas glühende Kohlen eingebracht hat. Diese bewirken, daß sich ein Teil des Holzes entzündet, und man leitet die Verbrenung desselben durch passendes Verstellen des Schiebers S in der Weise, daß sich die Dämpfe mit einer gewissen Gleichmäßigkeit entwickeln. Nach einiger Zeit ist nicht nur die ganze in dem Ofen befindliche Holzmasse stark erwärmt, sondern es sind auch schon die Wände des Ofens so stark erhitzt, daß man durch Schließen des Schie-

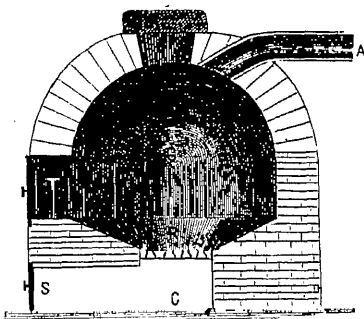



Abb. 14.

ders S die Verbrennung gänzlich aufheben kann, während die von dem Ofen abgegebene Wärme hinreicht, um die trockene Destillation ganz zu Ende zu führen.

Indem man die Konstruktion dieses Ofens in der Weise abänderte, daß an Stelle des Rostes R ein aus starkem Blech angefertigter und unten durch Eisenschienen gestützter Boden angebracht wurde, und diesen durch eine unter ihm angebrachte Heizung stark erwärmte, wandelte man den primitiven Meilerofen in einen solchen um, in welchem die Kohlung in einem völlig abgeschlossenen Gefäße verlief. Öfen dieser Art sind geschlossene Meileröfen zu nennen.

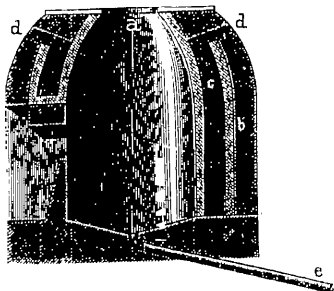
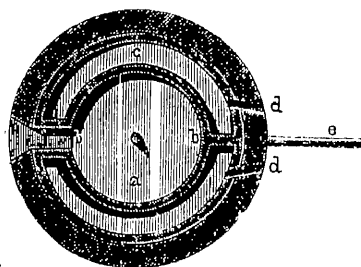



Abb. 15. Abb. 16.

Ein Meilerofen etwas anderer Konstruktion, welcher, wie der vorhergehende, in Schweden verwendet wird, ist der in Abb. 15 im Querschnitte und in Abb. 16 im Grundrisse abgebildete. Der Verkohlungsraum ist zylinderförmig und geht nach oben in ein Gewölbe über, welches durch einen schweren Eisendeckel a abgeschlossen wird. Das Mauerwerk dieses Raumes ist von einem zweiten b mantelartig umgeben, und zwischen beiden Mauern in dem Raum c c zirkuliert das Feuer, welches an der d gegenüberliegenden Stelle angezündet wird; am oberen Teile des Ofens bei d sind Öffnungen vorhanden und die an diesen angebrachten Schieber dienen zur Regulierung des Feuers. Die aus dem

Holze entweichenden Destillationsprodukte finden ihren Ausweg durch das am Boden des Verkohlungsraumes angebrachte Rohr e.

Beim Betriebe dieses Ofens heizt man so stark, daß die Innenwand ins Glühen gerät, hört mit dem Feuern auf, sobald aus dem Rohre e keine Dämpfe mehr entweichen, schließt die Schieber bei d und läßt den Ofen so lange stehen, bis die Kohlen so weit abgekühlt sind, daß man sie ausziehen kann, ohne ihre Entzündung befürchten zu müssen.

Verkohlungsapparate aus Schmiedeeisen.

Im Gegensatze zu den bisher besprochenen gemauerten Meileröfen sind die nun zu erörternden Vorrichtungen aus Schmiedeeisen angefertigt, hierher gehören die in dem Klarschen Schema unter Ba und b angeführten Typen.

Der Carbo-Ofen (Abb. 17) besteht aus einem großen schmiedeeisernen Verkohlungsbehälter, der die Form eines stehenden Zylinders besitzt, er vermag 300 bis 400 m^3 Holz zu fassen. Das Einfüllen des Holzes geschieht durch Einfüllöffnungen, die sich in dem schmiedeeisernen Deckel des Behälters vorfinden, die Destillationsprodukte treten durch das von der tiefsten Stelle des Bodens abzweigende Rohr aus. Seitlich ist ein Stutzen angebracht, der zur Entleerung des Zylinders dient.

Die Heizung erfolgt derart, daß die in einer besonderen Feuerungsanlage erzeugten Heizgase durch Feuerzüge geführt werden, die den schmiedeeisernen Zylinder in Form einer Spirale umgeben. Im unteren Teile ist der Zylinder durch Mauerwerk gegen die unmittelbare Einwirkung der Feuergase geschützt, in den beiden oberen Dritteln bespülen dagegen die Gase unmittelbar das Eisenblech.

In der Mitte des Verkohlungszylinders verläuft ein vertikales, unten geschlossenes, großes Heizrohr, das durch eine Scheidewand halbiert ist. Durch zwei in den unteren Teil mündende Rohre können sowohl die unkondensierbaren Gase wie die zu ihrer Verbrennung nötige Luft eintreten.

Auch die aus dem letzten Feuerzuge kommenden Rauchgase können durch dieses Heizrohr geleitet werden, worauf sie, gemengt mit den Verbrennungsprodukten der Holzgase nach dem Schornsteine entweichen.

Ähnlich diesen Carbo-Öfen sind die bosnischen Meileröfen, Abb. 18, gebaut. Auch hier sind schmiede-

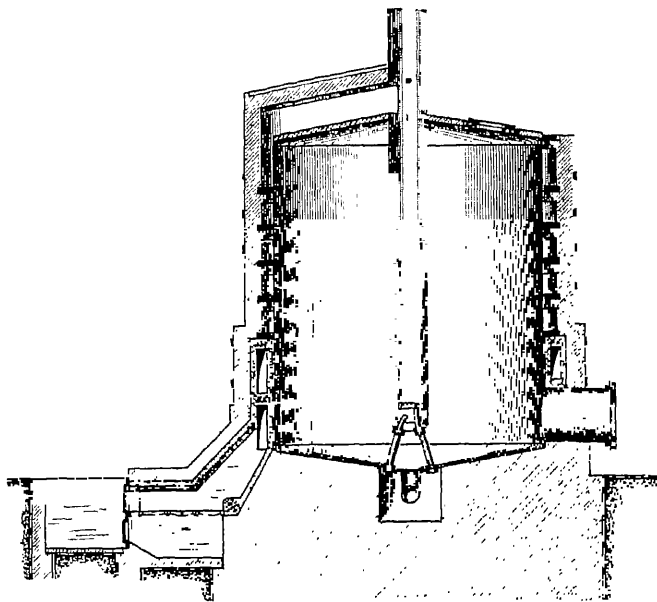
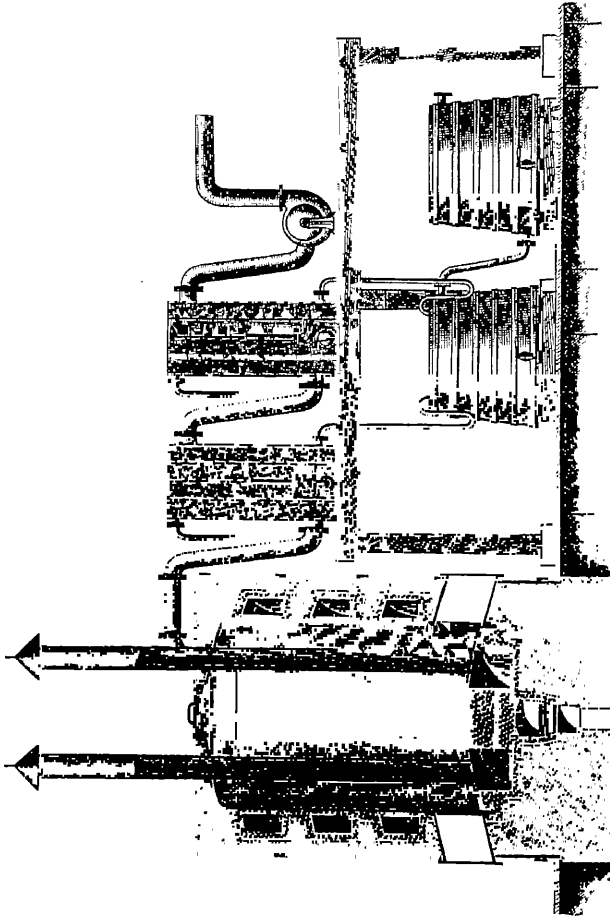
Abb. 17.

eiserne, etwa 50 m^3 Holz fassende zylindrische Behälter vorhanden, die einerseits durch Erhitzung der Wandungen, anderseits durch Holzrohre, die den Verkohlungsraum durchziehen, geheizt werden. Der untere Boden ist nach innen gewölbt, wodurch die Entfernung der Holzkohle durch den seitlich angebrachten Stutzen erleichtert wird.

Abb. 18.

Eine Charge (Einfüllen, Destillation, Abkühlung und Entleerung) dauert nach Klar 5 bis 6 Tage.

Der Ofen von Dromart, Abb. 19, besteht aus einem Eisenreifen, der horizontal auf dem Boden liegt und 4·2 *m* Durchmesser besitzt; von diesem Reifen erheben sich

in gleichen Abständen voneinander 16 Eisenreifen S, welche so gekrümmt sind, daß sie das Gerippe einer Glocke bilden und oben an einem Ringe von 68 *cm* innerem Durchmesser, welcher aus Gußeisen angefertigt ist, zusammenlaufen. Zur größeren Festigkeit des Eisengerippes sind daran in der Höhe von 2 *m* und 3·5 *m* über dem Boden horizontale Eisenringe R angebracht. An diesen Ringen und zwischen den einzelnen aufsteigenden Eisenreifen werden Eisenbleche von entsprechender Größe aufgehängt, so daß das Eisengerippe ganz von einem Blechmantel bedeckt wird. Auf dem vorerwähnten Ringe sitzt ein Rohr D von 1 *m* Höhe und gleichem Durchmesser wie der Ring, welches durch einen Blechdeckel abgeschlossen werden kann. An den Blechplatten sind 5 *cm* breite Vorsprünge angebracht, welche es den Arbeitern möglich machen, zu allen Punkten der Glocke zu gelangen, ohne eine Leiter anwenden zu müssen; in jeder

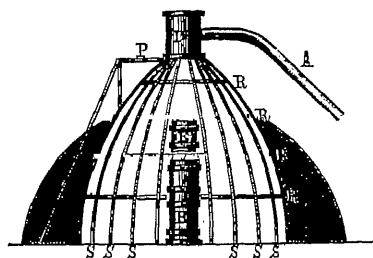



Abb. 19.

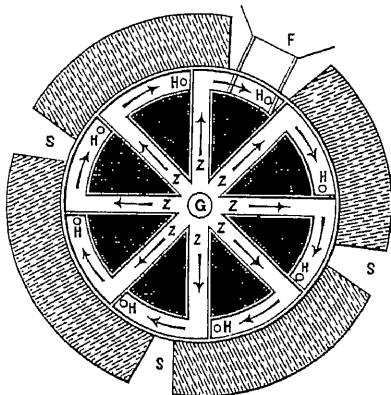
der drei durch die Horizontalreifen gebildeten Abteilungen des Gerüstes sind in den Blechplatten wohl verschließbare Türen E angebracht, die zum Eintragen des Holzes und Ausziehen der Kohlen dienen. Neben dem Apparate führt eine Leiter auf eine kleine Plattform P, welche in gleicher Höhe mit dem obersten Ring angebracht ist und dazu dient, es einem Arbeiter zu ermöglichen, den auf dem zylindrischen Aufsatz liegenden Deckel nach Bedarf zu öffnen und zu schließen. Diese Vorrichtung ist nur erforderlich, wenn der Apparat bloß zur Darstellung von Kohlen verwendet werden soll; will man auch die flüchtigen Destillationsprodukte gewinnen, so ist der Aufsatz oben geschlossen und dann führt seitwärts ein Rohr A ab, welches die Dämpfe nach einem Kühlapparat leitet.

Den zweiten Hauptteil des Apparates bildet die Heizvorrichtung, Abb. 20. Sie besteht aus einer geräumigen Heizung F, welche tiefer als die Sohle des Meilers liegt und von der ein Kanal aus feuerfestem Material bis in den Mittelpunkt des Meilers führt, wo er in einen oben gewölbten zylindrischen Raum G endet, von welchem acht Kanäle Z wie die Diagonalen eines Achteckes auslaufen und 40 *cm* von dem tiefstliegenden Eisenring entfernt frei münden oder bei den verbesserten Apparaten in acht Schornsteine H übergehen, welche die Feuergase der Heizung direkt ins Freie führen.

Abb. 20.

Um die Abkühlung des Apparates von außen zu verhüten, bekleidet man ihn bis zu zwei Drittel seiner Höhe, eventuell ganz mit einer Schicht von Stein oder von Rasen, in welcher nur Öffnungen für die Türen und Sondieröffnungen angebracht sind. Um die Dämpfe der flüchtigen Produkte aus dem glockenförmigen Gefäße aufzusaugen, steht der Kühlapparat in seinem unteren Teile mit einem Schornsteine in Verbindung. Die ganze Vorrichtung hat, wie aus der vorstehenden Beschreibung erhellt, eine gewisse Ähnlichkeit mit den Schwarzschen Meileröfen, wird aber in solcher Größe angefertigt, daß darin 50 m^3 Holz auf einmal verkohlt werden können.

In jenen Fällen, in welchen nicht auf die Möglichkeit, den Apparat nach anderen Orten zu übertragen, großer Wert zu legen ist, steht dieser Apparat gegen jene, bei welchen die Verkohlung in gemauerten Räumen vorgenom-

men wird, an Brauchbarkeit zurück, weil diesem auch der wesentliche Vorteil zukommt, aus schlechteren Wärmeleitern zu bestehen und infolgedessen weniger Wärme durch Ausstrahlung abzugeben.

Die Retorten.

Die bisher besprochenen Vorrichtungen zur trockenen Destillation des Holzes sind so konstruiert, daß ein ununterbrochener oder doch nur mit ganz kurzen Unterbrechungen durchführbarer Betrieb ausgeschlossen ist. Immer muß, wenn eine Charge abdestilliert ist, der Ofen solange stehen bleiben, bis die Kohle genügend abgekühlt ist, um ausgezogen werden zu können. Ist dies geschehen, so wird der Ofen neuerdings beschickt, angeheizt usw. Es ist klar, daß damit nicht nur ansehnliche Verluste an Zeit, sondern auch an Wärme verbunden sind und man war bestrebt, diesen Übelständen abzuhelfen. Dies geschah durch Anwendung der Retortenöfen, die teils liegende, teils stehende Retorten enthalten.

Wenn man Holz in Gefäßen erhitzt, welche bis auf eine Öffnung zum Abzuge der Destillationsprodukte luftdicht geschlossen sind — solche Gefäße werden »Retorten« genannt — und an die erwähnte Öffnung eine passend eingerichtete Kühlvorrichtung fügt, so erhält man einen Apparat, mit welchem man alle aus dem Holze entweichenden dampfförmigen Produkte gewinnen kann. Solche Apparate sind für die Zwecke der Gewinnung von Holzessig zwar die besten, doch auch die teuersten.

a) Liegende Retorten.

Die Einrichtung eines Apparates zur Destillation des Holzes in liegenden Retorten hat der Hauptsache nach die größte Ähnlichkeit mit jenen Apparaten, welcher man sich zur Gewinnung des Leuchtgases aus den Steinkohlen bedient. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Vorrichtungen liegt jedoch darin, daß die zur Destillation von

Holz bestimmten Retorten in Feuerungen liegen sollen, welche gestatten, die Wärme langsam und gleichmäßig zu steigern, während bei den Leuchtgasapparaten eine rasche Steigerung der Wärme verlangt wird. Weil Ton ein schlechterer Wärmeleiter ist als Eisen, hat es den Anschein, als wenn tönerne Retorten die empfehlenswertesten wären, um in ihnen Holz der trockenen Destillation zu unterwerfen. Solche Retorten haben aber den Nachteil, daß sie gebrechlich sind, und auch ziemlich leicht rissig werden. Durch unvorsichtiges Einwerfen von Holzscheitern, sowie durch das Eindringen kalter Luft beim Ausziehen der Kohlen bilden sich in den Tonretorten sehr leicht Sprünge, welche sich nur in sehr ungenügender Weise durch Verstreichen mit Ton ausbessern lassen und immer größer werden, wodurch die Retorte alsbald ganz unbrauchbar wird.

Man wendete aus den angegebenen Gründen wohl nur in Ausnahmsfällen tönerne Retorten zur Destillation von Holz an, sondern benützt fast überall eiserne Gefäße. Gußeiserne Retorten haben den Nachteil, daß sie wegen der bedeutenderen Wandstärke, welche man ihnen geben muß, ein großes Gewicht haben und auch nur schwierig repariert werden können; es ist daher am zweckmäßigsten, die Retorten, sie mögen liegende oder stehende sein, aus heißgenietetem Kesselblech anfertigen zu lassen, dessen Dicke 8 *mm* betragen soll. Wenn eine derartige Retorte schadhaft wird, kann sie immer wieder durch Aufnieten einer Blechplatte an der beschädigten Stelle repariert werden.

Abb. 21 und Abb. 22 zeigen eine schmiedeeiserne Retorte in der von J. Bersch angegebenen Konstruktion, welche sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat. Die Retorte besteht aus einem Zylinder, welcher 2·2 *m* Länge und 1 *m* Durchmesser besitzt; am hinteren Ende geht die Retorte in ein Rohr von der aus der Abbildung ersichtlichen Form über, welches so lang ist, daß es etwa 30 *cm* aus dem Mauerwerke des Ofens hervorragt. An der Vorderseite ist die Retorte an einem gußeisernen Ringe befestigt, in dessen Falz eine Blechtür paßt, welche durch eine Bügel-

schraube an den Ring gepreßt und durch Verstreichen der Fuge mit Lehm vollkommen luftdicht schließend gemacht werden kann. Um die Kohlen rasch aus der Retorte ziehen zu können, befindet sich darin eine durch zwei angenietete Stäbe gestützte Blechscheibe, in deren Mittelpunkt eine Kette befestigt ist, welche auf dem Boden der Retorte liegt; die Kette wird, nachdem die Tür der Retorte geöffnet wurde, mit einem Haken gefaßt, nach vorne gezogen und hierbei schiebt die Blechscheibe die Kohlen vor sich her.

Es wird vielfach empfohlen, den unteren Teil der Retorten, etwa ein Drittel des Umfanges, durch ein Gewölbe

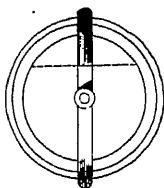



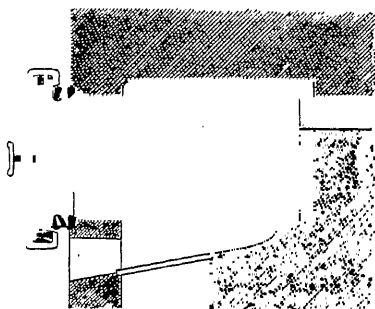
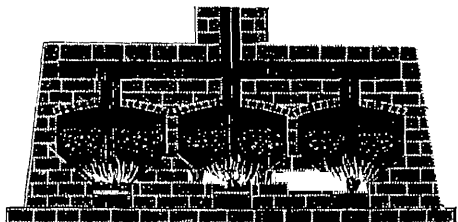
Abb. 21. Abb. 22.

gegen die direkte Einwirkung des Feuers zu schützen, so daß nur der Rest der Retortenoberfläche von den Feuergasen bespült werden kann; dies ist aber nicht nötig, weil man bei Hinweglassung dieses Gewölbes weniger Feuerungsmaterial braucht und die Retorten, welche man ja fast immer mit Holz oder Holzkohle heizt, durch das Brennmaterial nicht zu leiden haben. Es ist übrigens, um jenen Teil der Retorte, welcher unmittelbar von der Flamme getroffen wird zu schützen, zweckmäßig, ihn mit einem Gemenge aus Lehm und Kuhhaaren wiederholt zu bestreichen; es wird hierdurch die Entstehung von »verbranntem Eisen«, welches sich von den unmittelbar erhitzten Eisenteilen abblättert, ziemlich gut verhindert.

Abb. 23 veranschaulicht die Art der Einmauerung von sechs Retorten, von welchen immer zwei eine gemeinschaftliche Feuerung besitzen. Wie die Abbildung zeigt, gehen bei dieser Konstruktion die Feuergase unmittelbar in den Schlot, was gleichbedeutend mit Wärmeverschwendung ist. Man kann aber diese Wärme in verschiedener Weise vollständig ausnützen, indem man auf dem Retortenofen entweder eine Pfanne anbringt, in welcher die Lösung des rohen Natriumazetats abgedampft werden kann, oder indem man die Feuergase noch zur Beheizung eines Raumes verwendet, in welchem das demnächst zur Verarbeitung gelangende Holz getrocknet wird. Wenn man schon sehr wasserarmes Holz in Arbeit

Abb. 23.

nimmt, so erhält man zwar eine geringere Menge an Holzessig, als bei Anwendung von gewöhnlichem lufttrockenen Holz, welcher aber entsprechend reicher an Essigsäure ist.

In Abb. 24 ist die Ansicht eines Ofens angegeben, woraus die eben erwähnte Art der Ausnützung der Feuergase zur Beheizung einer Pfanne und die Verbindung der Retortenhälse A mit dem Kühlapparate ersichtlich ist. Längs der Hinterwand des Ofens ist nämlich ein Rohr C von großem Durchmesser (40 bis 50 *cm* je nach der Anzahl der Retorten) angebracht, der sogenannte Kondensator; es dient zur Aufnahme der aus den Retorten entweichenden Dämpfe und zur teilweisen Abkühlung derselben. Die Verbindung der Retorten mit dem Kondensator wird durch kupferne Bogenstücke V hergestellt, welche einerseits über das Abzugs-

rohr A der Retorte R, andrerseits aber in einen entsprechend geformten Aufsatz des Kondensators gesteckt und mit Lehm dicht gemacht werden. Wenn eine Retorte außer Betrieb gesetzt wird, hebt man das Bogenstück ab und verschließt die Öffnung am Kondensator durch einen Deckel von entsprechender Form. Man gibt dem Kondensator eine geringe Neigung nach einem Punkte und bringt an diesem einen Wechsel von verhältnismäßig großem Durchmesser an, weil die in dem Kondensator sich ansammelnde Teermasse gewöhnlich sehr zähflüssig ist. Ein über diesem Wechsel angebrachtes und ebenfalls sperrbares Seitenrohr dient dazu, den nach Abfluß des Teeres ablaufenden Holzessig nach dem zu seiner Aufnahme bestimmten Gefäße zu schaffen. In der Mitte des Kondensators, zwischen den Einmündungen zweier Retorten, ist das Rohr angebracht, welches die Dämpfe in den eigentlichen Kühlapparat führt.

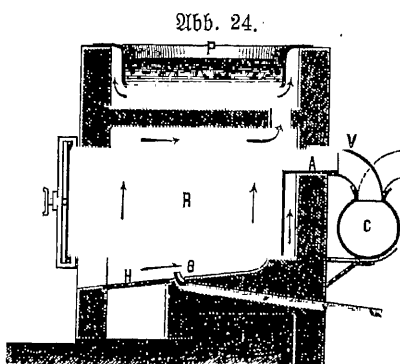
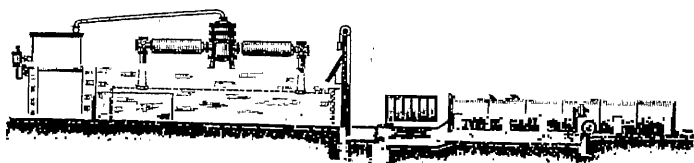



Abb. 24.

Es ist in vielen Fabriken Gebrauch, die aus dem Kühlapparate abströmenden Gase durch eine entsprechend konstruierte Röhrenleitung unter die Retorten zu führen, und mit zur Beheizung zu verwenden; diese Einrichtung verdient auch empfohlen zu werden, weil sie dazu beiträgt, Brennmaterial zu ersparen. Um jedoch die Gasheizung wirklich in zweckentsprechender Weise anwenden zu können, wird man der Leitung für die Gase eine solche Einrichtung geben müssen, daß man das Gas nach Belieben unter eine Retorte leiten kann oder nicht, weil man bisweilen bei zu raschem Gange der Destillation genötigt ist, das Feuer unter einer Retorte ganz zu entfernen, um den chemischen

Prozeß in der Retorte zu mäßigen. Am zweckmäßigsten richtet man die Gasleitung so ein, daß man das Gas auch zur Beheizung anderer Apparate, z. B. von Eindampfpfannen anwenden kann.

Ist die Destillation des in einer Retorte befindlichen Holzes beendet, so wird der Deckel entfernt und nun die glühende Kohle mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtung in einen vor der Retorte stehenden eisernen Wagen entleert, der hierauf sofort mit einem gut schließenden Deckel verschlossen wird. Der Deckel wird, um das Eindringen der Luft und die Entzündung der glühenden Kohle zu verhindern, mit Lehm oder Sand abgedichtet. Während des Entleerens wird wohl auch Wasser auf die Kohle, sobald

Abb. 25.

sie entflammt, aufgespritzt. Der Wagen wird dann erkalten gelassen, die Retorte jedoch sofort neuerdings beschickt, worauf man alsbald mit der Destillation wieder beginnt.

Zu den liegenden Retorten gehört auch die amerikanische, schmiedeeiserne Wagenretorte, die in Amerika für einen Fassungsraum von 50 bis 60 m^3 gebaut wird. Nach dem D. R.-P. 189.303 baut auch die Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, solche Wagenretorten für Füllungen mit 25 bis 50 m^3. Klar beschreibt in seiner »Technologie der Holzverkohlung« diese Wagenretorte (Abb. 25) als den leistungsfähigsten und billigsten Verkohlungsapparat für jene Anlagen, wo die flüchtigen Destillate in erster Linie zu berücksichtigen sind, folgendermaßen:

Die Wagenretorte besteht aus dem liegenden, schmiedeeisernen Verkohlungsbehälter, der durch einen Deckel und

eine Tür oder auch durch zwei Türen verschlossen ist und mit einem oder zwei seitlich, von oben oder auch von der Stirnseite abgehenden Übergangsstutzen und innen mit einem Schienenpaar zum Bewegen des Wagens ausgestattet ist. Die Beheizung der Retorte geschieht von einer besonderen Feuerungsanlage aus; die Retorte ist mit einem Kühler für die Destillate verbunden. Ihr gegenüber ist ein ihrer Form entsprechender, zur Aufnahme der abzukühlenden Kohlen dienender Behälter vorgesehen, der ein dem in der Retorte vorhandenem entsprechendes Schienenpaar besitzt.

Während der Tagesstunden wird das Holz auf die Wagen geschichtet, von denen jeder in der Regel 7·5 m^3 faßt, je vier Wagen bilden eine Charge. Die Wagen werden dann einzeln oder gekuppelt in die Retorte eingefahren, worauf diese sofort verschlossen und kräftig geheizt wird. Dazu dienen entweder die Gase aus anderen Retorten oder besondere Feuerungsanlagen; jeder Verkohlungsapparat ist 15 *m* lang, besitzt also eine sehr ansehnliche, zu heizende Fläche.

Nach beendeter Destillation wird zunächst der Abkühlbehälter von den mit Holzkohlen gefüllten Wagen entleert und die Holzkohle nach dem Kohlenschuppen gebracht. Die leeren Wagen kommen sofort zur Holzeinfüllstelle und dann eventuell in die Vortrockenkammern. Sobald die Kühlkammer frei ist, wird die Tür der Retorte geöffnet und nun der mit glühenden Holzkohlen gefüllte Wagenzug in die Kühlkammer gezogen und diese geschlossen. Die ganze Operation währt nur wenige Sekunden und die Holzkohle findet nicht Zeit, sich zu entzünden. Die leere Retorte wird dann sofort aufs neue beschickt. Die ganze Operation, also das Entleeren der Kühlkammer und der Retorte, das Chargieren und Verschließen der Retorte dauert, wenn gut eingeübte Mannschaft zur Verfügung steht, nicht länger als 30 Minuten. Der Betrieb ist daher fast kontinuierlich.

Die drehbaren Retorten der Kasseler Trebertrocknungs-Gesellschaft haben sich nach Klar nicht bewährt und sind heute schon fast ganz außer Gebrauch.

b) Stehende Retorten.

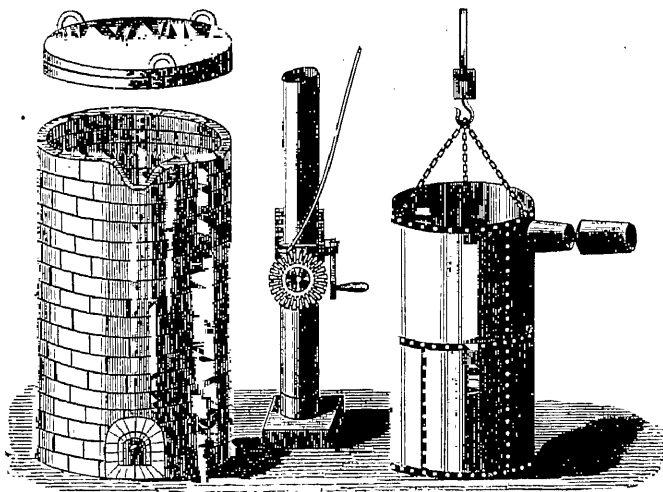
Der Hauptnachteil, welchen die liegenden Retorten besitzen, beruht einerseits darin, daß das Eintragen des Holzes mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist, falls die Länge der Retorte etwas mehr als doppelte Scheitlänge (somit mehr als etwa 2·2 *m*) beträgt, andrerseits darin, daß man Schäden, welche sich an der Retorte einstellen, gewöhnlich nicht sogleich entdeckt und dann zum Zwecke der Reparatur die Retorte unbedingt aus dem Ofen nehmen muß. Schließlich ist noch zu bemerken, daß man bei Anwendung liegender Retorten immer einer gewissen Anzahl von Blechkästen bedarf, in welche die aus den Retorten gezogenen Kohlen geleert werden müssen.

Wenn man den Retorten die Einrichtung gibt, daß sie aus dem Ofen gehoben und durch andere ersetzt werden können, so sind hiermit manche Vorteile verbunden: man kann ununterbrochen fortarbeiten, indem man eine Retorte in welcher die Destillation beendigt ist, aushebt und durch eine andere ersetzt, in der die Destillation alsbald wieder beginnt, weil das heiße Mauerwerk des Ofens fortwährend Wärme ausstrahlt und auch die Heizung nur so lange Zeit außer Tätigkeit zu sein braucht, als erforderlich ist, um eine Retorte auszuheben und eine andere an ihre Stelle zu setzen.

Eine einfache Vorrichtung dieser Art, wie man sie zuerst in Frankreich für die Zwecke eines Kleinbetriebes angewendet hatte, ist aus Abb. 26 ersichtlich. In den aus feuerfesten Ziegeln zusammengesetzten Ofen, welcher an der Rückseite eine mit einem Schornstein zu verbindende Öffnung, vorn einen Ausschnitt hatte, aus welchem das Abzugsrohr für die Dämpfe hervorragte, wurde mittels des kleinen Kranes die Retorte gebracht und das Abzugsrohr mit einem Kühlapparate verbunden.

Der hier skizzierte Apparat scheint namentlich für den Transport von einem Orte zum anderen berechnet gewesen zu sein und aus diesem Grunde wurden auch alle Teile

so leicht als möglich angefertigt. Für eine stabile Fabrik würde sich eine so leicht gearbeitete Retorte, die eigentlich nur aus einem zylindrischen Gerippe von starkem Flacheisen mit aufgenieteten Blechtafeln besteht, der geringen Dauerhaftigkeit wegen nicht empfehlen, und man benützte seit jeher in den stabilen Fabriken sowohl Öfen als Retorten von viel festerer Bauart.

Abb. 26.

In den folgenden Abbildungen ist die Einrichtung der Retortenöfen und des Hebezeuges angegeben, wie sie nach den Plänen des Verfassers der früheren Auflagen dieses Werkes, J. Bersch, ausgeführt wurden, und die sich auf das Beste bewährte. Abb. 27 zeigt die Einrichtung einer Retorte, welche eine Höhe von 3·2 *m* (für drei übereinander gestellte Scheitschichten von je 1 *m* Höhe) und einem Durchmesser von 1 *m* besitzt. Die Retorte ist aus 8 *mm* starkem Kesselblech angefertigt, der unmittelbar vom Feuer getroffene

Teil, der Boden, besteht aus 10 *mm* starkem Blech. Der obere Teil der Retorte ist mit einem gußeisernen Ringe K verbunden, welcher, wenn die Retorte in den Ofen eingesenkt ist, auf einem flachen gußeisernen Ringe P ruht, der auf dem Mauerwerke liegt. An diesem Ringe sind vier Ösen S angebracht, die zum Einhängen des Hebewerkes dienen, der Deckel der Retorte wird mittels vier Stiften, welche durch Öffnungen in den Ring gesteckt werden, festgehalten. Der Deckel der Retorte besteht aus einer Blechscheibe, welche in der Mitte einen konischen Aufsatz D trägt, der in das zum Kondensator führende Rohr H übergeht.

Abb. 27.

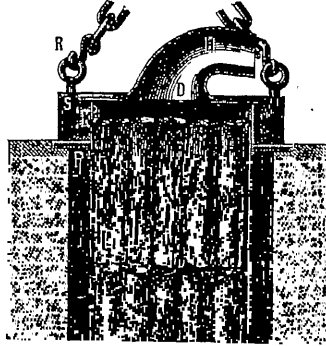



Abb. 28.

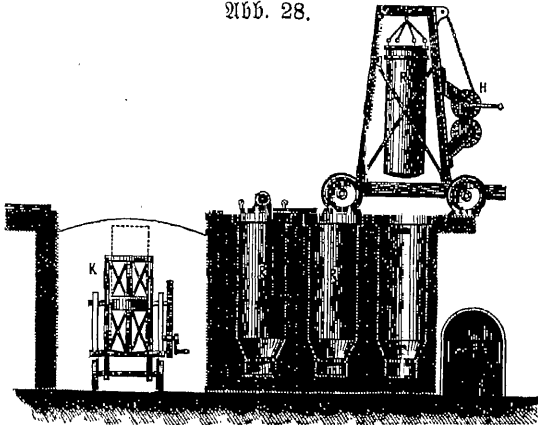
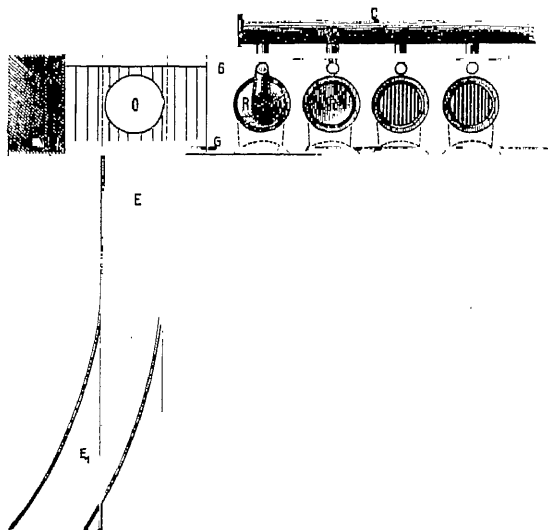



Abb. 28, 29 stellen die in den Öfen eingesetzte Retorte und die mechanische Vorrichtung dar, welche zum Ausheben

und Einsetzen der Retorte R dient. Auf der oberen Fläche der Öfen ist ein Bahngeleise G angebracht, auf dem ein Krahnwagen K läuft, der einen Aufsatz trägt, welcher die Form einer abgestutzten Pyramide besitzt. Das Bahngeleise ist vom letzten Ofen aus bis zu einer Mauer fortgesetzt, auf welcher es aufruht. Unter diesem Bahngeleise ist ein zweites angebracht, das nach dem Platze führt, wo die Retorten

Abb. 29.

entleert und neuerdings mit Holz gefüllt werden sollen. Die Arbeit mit dieser mechanischen Vorrichtung gestaltet sich folgendermaßen: Die Retorte, deren Inhalt vollständig abdestilliert ist, wird noch im heißen Zustande aus dem Ofen gehoben, indem man den Kranwagen über die Retorte schiebt und sie in die Hohlpyramide zieht; der Kranwagen wird sodann über die Öffnung O gefahren, unter welcher auf dem zweiten Bahngeleise E ein Wagen K steht, welcher

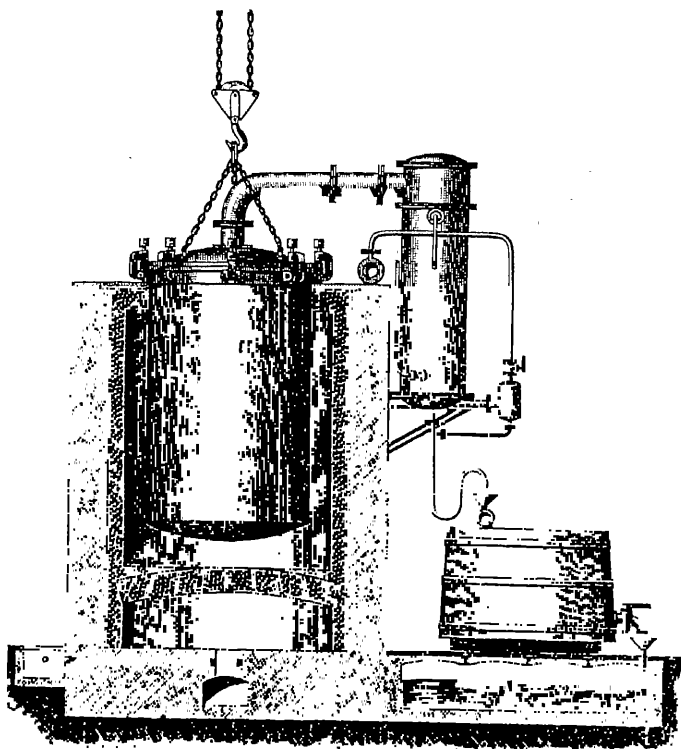
eine korbförmige Vorrichtung zur Aufnahme der Retorte besitzt. Sobald die Retorte in diesen Korb gesenkt ist, wird er durch Drehen einer Schraube ohne Ende horizontal gestellt und der Wagen (Kippwagen) über die zur Aufnahme der Kohlen bestimmte Grube gefahren, wo man die Retorte, deren Deckel erst jetzt abgenommen wird, so weit neigt, daß die Kohlen in die Grube fallen, worauf sie durch Überdecken mit nassem Kohlenklein vor dem Verbrennen geschützt werden. Die entleerte Retorte wird dann wieder in horizontale Lage gebracht und mit Holz gefüllt.

Während diese Arbeiten mit der eben aus dem Ofen kommenden Retorte vorgenommen werden, schiebt man unmittelbar, nachdem der erste Kippwagen weggefahren wurde, von einem Nebengeleise E, einem zweiten Kippwagen unter den Kranwagen, hebt die Retorte in diesen hinauf, führt den Kranwagen über den leeren Ofen und senkt die Retorte in diesen ein, worauf alsbald wieder die Destillation des Holzes beginnt.

Weil man gegen Ende der Destillation am stärksten heizen muß, um die letzten Anteile von Essigsäure und Teer zu gewinnen, sind auch in diesem Zeitpunkte die Wände des Ofens am heißesten; senkt man nun sofort, nachdem die Retorte mit den Kohlen ausgehoben ist, eine andere, welche mit Holz beschickt ist, in den Ofen ein, so genügt schon die von den Ofenwänden ausgestrahlte Wärme, um die Destillation einzuleiten, und man braucht nur das Feuer leicht anzuschüren, um sie in ununterbrochenem Gang zu erhalten.

Mit dem Kranwagen und zwei Kippwagen reicht man nur zur fortwährenden Bedienung von 12 bis 18 nebeneinanderstehenden Öfen aus; für eine noch größere Anzahl von Retorten ist es angezeigt, auch zwei Kranwagen anzuwenden und den Gang der Arbeit dann in folgender Weise einzurichten: Der eine Kranwagen, in dessen Pyramide eine mit Holz gefüllte Retorte hängt, die aus einem Kippwagen gehoben wurde, der z. B. am rechten Ende der Ofenreihe steht, wird sofort, nachdem die mit

Kohlen gefüllte Retorte durch den zweiten Kranwagen ausgehoben wurde, über den Ofen gefahren und die Retorte eingesenkt, während der andere Kranwagen nach dem

Abb. 30.

linken Ende der Ofenreihe gefahren wird, wo man die Retorte hinabsenkt usw.

Die Zeit, welche bei Anwendung dieser Vorrichtungen von einer Destillation zur anderen verstreicht, wird auf das kürzeste Maß reduziert, die Arbeit kann ununterbrochen

vor sich gehen und man erspart die Anschaffung der Blechzylinder, in welche sonst die Kohlen zum Erkalten gebracht werden müßten, indem man sie aus den Retorten unmittelbar in Gruben leert, die zwischen den Schienen angebracht sind, auf welchen der Kippwagen läuft, worin dann die Kohlen durch Überdecken mit nassem Kohlenklein abgelöscht werden.

Eine neuere Ausführungsart stehender Retorten, Konstruktion der Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz, zeigt Abb. 30, aus der auch die Verbindung der aus Schmiedeeisen verfertigten Retorte mit dem Kühler, die durch ein Kupferrohr erfolgt, ersichtlich ist. Diese Retorte wird für Füllungen von 2 bis 5 m^3, entsprechend einer 16- bis 24stündigen Charge gebaut, die Befeuerung geschieht direkt oder durch Generatorgas.

Öfen für ununterbrochenen Betrieb.

Die liegenden Retorten und besonders die Meyerschen liegenden Wagenretorten gestatten schon, nur mit ganz geringen Unterbrechungen zu arbeiten. In noch höherem Grade ist dies bei den eben besprochenen stehenden Retorten der Fall, weil hier das Auswechseln der Retorten sehr rasch geschieht, wenn geeignete Vorrichtungen vorhanden sind.

Ganz ununterbrochenes Arbeiten ermöglicht der Gröndalsche Kanalofen (D. R. P. 112.932 vom 18. Juli 1899). Er besteht aus einem etwa 66 m langen Kanal, der in die 40 m lange eigentliche Verkohlungskammer, die 17 m lange Kohlenkühlkammer, und zwei je 4·5 m lange Vorräume zerfällt, die voneinander durch aufziehbare Blechtüren getrennt sind. Die Charge wird auf Wagen, die auf Schienen laufen, geladen. Ein Wagen gelangt zunächst nach Öffnung der Außentüre in den Vorraum der Verkohlungskammer, die nur einen Wagen zu fassen vermag. Dann wird die Eingangstüre geschlossen und nun werden alle Zwischentüren aufgezogen, worauf die ganze im Kanale befindliche Wagenreihe um eine Wagenlänge vorwärts geschoben wird, wobei der schon am längsten im Ofen be-

findliche Wagen in die kurz vorher entleerte Vorkammer gelangt.

Die Destillation geht in der Verkohlungskammer vonstatten. Hier verläuft an jeder Seite zwischen Kammerwand und Wagen ein Rohr mit rechteckigem Querschnitte aus feuerfestem Material mit Wellblechbekleidung und mündet schließlich in den Fuchs. Die Heizgase werden der Beschickung entgegengeführt. An drei Stellen sind am Boden der Kammer Teerabflußrohre vorgesehen, in der Decke drei Auslaßöffnungen für die flüchtigen Destillate, die dann in den Kühler gelangen. Die unkondensierbaren Gase treten zusammen mit den Gasen aus einem Generator in die Gasleitung ein, wo sie verbrannt werden.

Die Dimensionen des Ofens und der Wagen sind so bemessen, daß alle Stunden ein Wagen abgezogen und einer frisch eingeschoben wird. Die Ausbeute soll allerdings geringer sein als bei anderen Systemen, doch bedingt der kontinuierliche Betrieb wesentliche Ersparnisse. Gröndals Kanalofen wurde im Jahre 1904 vom schwedischen Eiseninstitut als die beste bestehende Verkohlungsanlage bezeichnet.

Allerdings stehen auch schwerwiegende, theoretische wie praktische Bedenken der Zweckmäßigkeit der Gröndalschen Einrichtung gegenüber. Abgesehen von der Größe und Kompliziertheit solcher Anlagen ist es fraglich, ob die Beheizung immer tadellos funktioniert. Generator- und Destillationsgase werden nämlich hier, wie schon aus der Beschreibung hervorgeht, direkt in den Verkohlungsraum eingeführt, nachdem sie die glühende Kohle im Abkühlraume umspült haben. Man bezweckt damit, einen Teil der Wärme wieder nutzbar zu machen, weil der Heizeffekt der vorgewärmten Gase ungleich höher ist, wie wenn sie kalt zur Verbrennung gelangen. Dies setzt jedoch unter allen Umständen voraus, daß die Gase ganz sauerstofffrei sind, weil sich sonst die Kohle, beziehungsweise das Holz entzünden würde. Ob dieser Forderung unter allen Umständen entsprochen werden kann, muß zum mindesten als zweifelhaft hingestellt werden. Immerhin bedeutet die Gröndal-

sche Vorrichtung insoferne eine interessante Neuerung, als sie — wenn vielleicht zunächst noch nicht in ganz vervollkommneter Form — tatsächlich die Möglichkeit zu einem ganz ununterbrochenen Betriebe zu gelangen, darlegt.

Zu den Vorrichtungen, die den kontinuierlichen Betrieb ermöglichen sollen, gehören auch die **Holzgeneratoren**. Sie sind im wesentlichen oben geschlossen und mit einer Einwurföffnung versehene Schachtöfen, in die unten ebenso viel Luft eingelassen wird, als zur vollständigen Verbrennung der im mittleren Teile der Vorrichtung entstehenden Holzkohle nötig ist. Die dabei entstehende Wärme reicht hin, das in den oberen Teil des Generators eingefüllte frische Brennmaterial soweit zu erhitzen, daß eine teilweise trockene Destillation stattfindet. Man erhält mithin zwar gar keine Kohle, dafür aber neben Holzessig und Teer ein zu anderen Zwecken brauchbares Generatorgas.

Diese Holzgeneratoren liefern nach **Klar** um rund 25% weniger kondensierbare Produkte als Retorten, auch der Umstand, daß die gesamte erzeugte Gasmenge abgekühlt werden muß, um die Destillate zu verdichten, fällt ins Gewicht. Daher dürfte sich ihre Anwendung wohl nur dort bewähren, wo es sich um die Destillation von Abfallstoffen handelt, deren Kohle überhaupt nicht oder nur sehr schwierig zu verwerten wäre. Im anderen Falle — also dort, wo man tatsächlich das Generatorgas gut verwerten kann — wäre es besser, diese Abfälle in Retorten zu destillieren und erst die Kohle im Generator zu vergasen. Soll das Gas Heizzwecken dienen, so braucht es vorher nicht abgekühlt zu werden, man wird sogar trachten, es nach Möglichkeit heiß in den Verbrennungsraum zu bringen, weil hierdurch der erzielbare Wärmeeffekt besser wird.

Destillierapparate für Holzabfälle.

Bei der Verarbeitung von Holz und Rinden in verschiedenen Gewerben ergeben sich große Mengen von Abfällen, welche in den meisten Fällen nur eine sehr wenig lohnende

Verwertung in Form von Brennmaterial finden. Dera
Abfälle sind ganz besonders Sägespäne von Sägewer
Späne von Farbhölzern, aus welchen der Farbstoff ber
extrahiert wurde, und Stücke von ausgelaugter Gerberl
Weil aber alle eben genannten Abfälle immer noch Holz s
werden sie, der trockenen Destillation unterzogen, Holze
Teer und Kohle liefern.

Doch ist zu bedenken, daß Rohstoffe von sol
Beschaffenheit sich wesentlich anders verhalten, als Sch
holz. Ganz besonders die Verarbeitung des Sägemel
hat eine namhafte Anzahl von Erfindungen gezeitigt, d
ist diese Frage noch lange nicht als gelöst zu betrach
Wohl ist es möglich, Sägemehl zur Kesselfeuerung, d
direkt auf besonderen Rosten oder indirekt im Genera
zu verwenden, doch erzeugen größere Sägewerke so
Mengen, daß man sich nach anderen Möglichkeiten
Verwertung umsah. Es lag nahe, daß man sie in
trockenen Destillation erblickte.

Doch stellen sich dieser Verwertung mannigfa
Schwierigkeiten in den Weg. Zunächst ist zu bedenken, d
sich das Sägemehl in der Retorte ganz anders verh
als Scheitholz. Es lagert sich dicht zusammen und verh
dert dadurch den raschen Wärmeaustausch. Am Rande
Retorte verkohlt und destilliert es wohl glatt und zu
lässig, im Inneren bleibt es jedoch unverändert oder bra
übermäßig lange Zeit, ehe es verkohlt ist. Man versu
daher, es zu Briketts zu formen und diese der Destillat
zu unterwerfen (**Bergmann**), ein Verfahren, daß sich
doch nicht bewährte, weil die Briketts entweder zu lo
waren und zerfielen oder zu große Festigkeit besaßen, w
durch ihre Verkohlung auch nur sehr langsam erfolgte u
eine zu dichte, schwer verwertbare Kohle hinterblieb.

Wenn es sich um die Verwertung von Sägemehl v
Nadelhölzern handelt, wobei stets auf die Gewinnung v
wertvollem Terpentin gerechnet wurde, mißlang die Sac
weil Nadelholzabfälle oder Nadelholzsägemehl kein Terp
tin mehr liefern. Dieses läßt sich wohl aus Scheitern

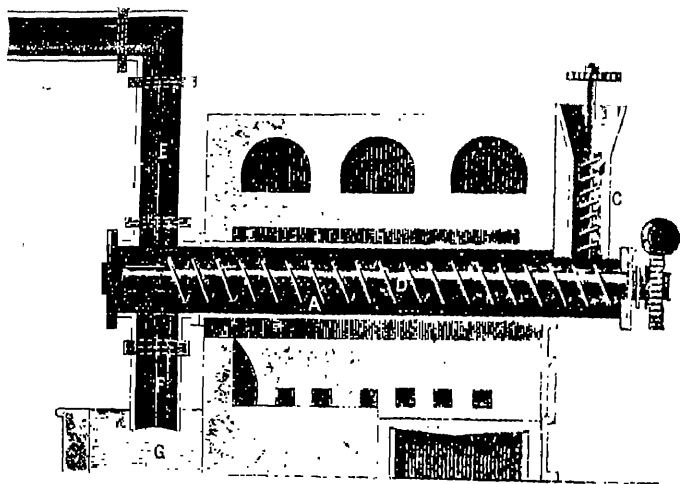
winnen, in Spänen und Sägemehl ist es jedoch schon oxydiert oder ganz verflüchtigt, außerdem liefern Nadelholzabfälle weniger Holzessig usw. als Laubholz. Laubholzabfälle lassen sich dagegen, wenn wir zunächst von den rein technischen Schwierigkeiten der Verkohlung absehen, ganz so verwerten, wie Scheiter.

Zur Behebung der technischen Schwierigkeiten ging man dazu über, Apparate mit besonderen Einrichtungen zu bauen, von denen wir einige besprechen werden. Sie beruhen im wesentlichen darauf, daß das zu destillierende Sägemehl usw. in flacher Schicht ausgebreitet oder bewegt wird. Doch ist zu bedenken, daß sich leicht Betriebsstörungen ergeben, weil die sich bewegenden Teile immer hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Immerhin verdient die Verwertung zahlreicher Abfälle, zu denen auch die Preßrückstände der Palm- und Olivenölfabrikation, sowie die Rückstände von der Verarbeitung von Farb- und Gerbstoff liefernden Materialien zu zählen sind, die vollste Beachtung. Es wäre entschieden sehr im Interesse zahlreicher Fabrikationszweige gelegen, wenn es gelingen würde, auch nach dieser Richtung tadellos funktionierende Apparate zu bauen.

Da es schwer hält, Material von der Beschaffenheit der Sägespäne und der Gerberlohe in den gewöhnlichen Retorten zu verarbeiten, hat Halliday einen hierfür geeigneten, ununterbrochen arbeitenden Apparat konstruiert, welcher in Abb. 31 dargestellt ist. Das zu destillierende Material wird in einen Fülltrichter B geworfen, welcher auf einem Zylinder C sitzt, in dem sich eine Schraube dreht; der Zylinder C ist mit einem weiteren horizontal liegenden Zylinder A verbunden, welcher in einem Ofen liegt und in dem sich ebenfalls eine Schraube D befindet. Das Rohr F, welches in ein mit Wasser gefülltes Gefäß G mündet, dient zum Ausstoß der festen Destillationsrückstände, das Rohr E zur Abfuhr der Destillationsprodukte nach den Kühlapparaten.

Die Einrichtung des Zylinders A mit der Schraube D entspricht jener der sogenannten Transportschnecken, deren man sich zur Fortbewegung von Getreide, Malz und anderer kleinkörniger Körper in horizontaler Richtung bedient; je nachdem man die Schraube langsamer oder schneller rotieren läßt, hat man es vollkommen in der Macht, die Holzteile durch längere oder kürzere Zeit der Einwirkung der Hitze auszusetzen, und man erhält nach mehrfachen

Abb. 31.

übereinstimmenden Angaben aus der in derartigen Apparaten destillierten Holzsubstanz eine größere Ausbeute an Essigsäure, als in jenen Apparaten, in welchen Holz in Scheitern verarbeitet wird.

Diese Tatsache ist übrigens nicht der besonders günstigen Konstruktion der Apparate zuzuschreiben, sondern ausschließlich dem Zustande, in welchem sich das Holz befindet. Aus den kleinen Holzteilen entweichen die Destillationsprodukte weit rascher, als aus den großen Holzklötzen, welche

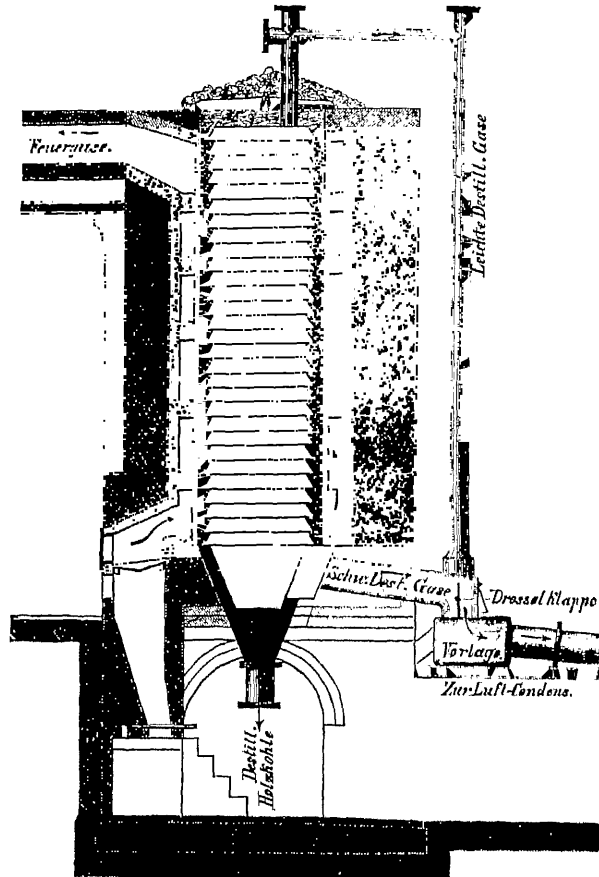
an der Oberfläche schon sehr heiß sein müssen, ehe sie im Innern so weit erwärmt sind, daß die Destillation beginnt. Die Destillationsprodukte müssen somit durch diese stark erhitzten Kohlenteile streichen und hierbei wird ein großer Teil der Essigsäure zersetzt.

Ein anderer Apparat, welcher sich zur Destillation von ausgelaugter Lohe, Farbholzspänen und kleinem Abfallholz überhaupt verwenden läßt, besitzt in seiner Einrichtung eine gewisse Ähnlichkeit mit jenem, dessen man sich zum Teerschwelen aus bituminöser Braunkohle bedient. Der Apparat Abb. 32 besteht aus einem lotrecht stehenden Eisenzylinder von 5·30 *m* Höhe und 1·60 *m* Durchmesser und enthält eine Anzahl von übereinanderliegenden gleichförmigen Ringen, welche 105 bis 235 *mm* hoch sind. Es entsteht auf diese Weise eine Art von ringförmigem Zylinder, welcher unten in einen kegelförmigen Raum übergeht.

Die oben eingeworfenen Holzstückchen werden in dem ringförmigen Zylinder erhitzt und die Dämpfe streichen in der Höhlung der Glocken nach oben, während die Kohle unten von Zeit zu Zeit entfernt wird. Da man hierbei den unteren Teil des Zylinders durch einen Schieber absperrt, kann man die Destillation durch fortwährendes Nachschütten von Holzteilchen an der oberen Öffnung des Zylinders ohne Unterbrechung fortsetzen.

Das Kohlenklein, welches sich bei der trockenen Destillation von Holzabfällen ergibt, läßt sich in mehrfacher Weise verwenden; ein Teil desselben dient, auf geeigneten Rösten (Treppenrösten) verbrannt, als Heizmaterial in der Fabrik selbst, der Rest, namentlich dann, wenn Sägespäne verarbeitet werden, bildet in dem fein verteilten Zustande, in welchem sich die Kohle befindet, ein gut verwendbares Desinfektionsmittel; an Orten, an welchen Kohle als Brennmaterial hohen Wert besitzt, eignet es sich sehr gut zur Fabrikation von Briketts.

Man kann einem, dem Hallidayschen ähnlichen Apparate eine solche Einrichtung geben, daß man bei der Destillation von Abfällen, welche in den Sägewerken, die

Abb. 32.

sich mit der Verarbeitung von Nadelholz beschäftigen, gewonnen werden, auch das in dem Holze enthaltene ätherische Öl erhält. Auch läßt sich dieser Apparat so einrichten, daß man die beinahe überall fast ganz wertlosen dünnsten Ästchen und Zweige der Bäume darin aufarbeiten kann.

Die neueren, nach diesem Prinzipe gebauten Apparate, besitzen übrigens zumeist nur ein einziges Rohr zur Ableitung der Produkte der Destillation, das vom obersten Teile des Apparates abzweigt.

Diese Apparate lassen sich ferner auch zur Destillation zahlreicher Abfälle, die nicht zu leicht oder voluminös sind, wie der »Grignons«, d. s. die Rückstände der Ölgewinnung aus Oliven und ähnlichen Stoffen, verwenden.

Transportable Destillierapparate.

Es ist von mehreren Seiten der Vorschlag gemacht worden, den Destillierapparaten für Holz eine solche Einrichtung zu geben, daß sie sich, nachdem sie an einem Orte eine gewisse Zeit hindurch im Gebrauche waren, leicht nach einem anderen schaffen lassen, um dort abermals verwendet zu werden. Scheinbar hat diese Einrichtung sehr viele Vorteile für sich, weil man dann die oft sehr bedeutenden Auslagen für die Bringung des Holzes vollständig ersparen kann; wenn man den transportablen Apparat mitten in einem Holzschlage aufstellt, so hat man das Holz höchstens auf 1 *km* Entfernung herbeizuschaffen, man versetzt dann den Apparat in dem Maße, in welchem die Schlägerung fortschreitet. Ein Apparat dieser Art wurde schon besprochen, es ist der Apparat von Dromart.

In Wirklichkeit ist der Vorteil, welchen die Anwendung transportabler Apparate mit sich bringt, so gering, daß derartige Apparate wohl nur in seltenen Fällen angewendet werden. Wenn man nämlich von der Annahme ausgeht, daß 100 Gewichtsteile Holz im Durchschnitte 20 Kohle, 30 Holzessig und 6 Teer ergeben, so macht das Gesamtgewicht dieser Körper 66 Gewichtsteile oder beiläufig zwei Drittel vom Holzgewichte aus; diesem Gewichte muß aber noch jenes des Destillationsapparates samt Kühler sowie das Gewicht der Gefäße, in welchen Holzessig und Teer verfrachtet werden, zugeschlagen werden und dann ergibt die Rechnung ein Gewicht, welches mindestens ebenso

groß ist als jenes des Holzes selbst. Überdies ist auch wohl in Erwägung zu ziehen, daß ein Apparat, welcher oftmals zerlegt und wieder zusammengesetzt werden muß, sehr häufig der Reparaturen bedarf, welche schwerlich mitten im Walde ausgeführt werden können. Außerdem ist zu beachten, daß es nicht angeht, den Destillierapparat an jedem beliebigen Orte aufzustellen; man kann dies nur dort tun, wo man aus einer Quelle oder einem Bache eine genügend große Menge von Kühlwasser zur Speisung des Kühlapparates zu entnehmen in der Lage ist, wo sich ferner ein fahrbarer Weg zum Zwecke der Zu- und Abfuhr des Holzes und der Produkte befindet usw.

Es ist daher unter allen Umständen am zweckmäßigsten, die Anstalt zum Zwecke der trockenen Destillation des Holzes so anzulegen, daß sie so ziemlich im Mittelpunkte des auszubeutenden Forstes liegt, und diese Anlage zugleich mit einer Fabrik zu verbinden, in welcher der Holzessig und der Teer weiter auf Essigsäure, Holzgeist, Kreosot usw. verarbeitet werden. Das Gewicht dieser Produkte ist nur ein kleiner Bruchteil von dem Gewichte des Holzes und überdies ist der Wert derselben ein so hoher, daß hierdurch der Transport auf große Entfernungen ermöglicht wird.

Es ist nicht tunlich, im allgemeinen anzugeben, welcher Apparat unter den vorstehend beschriebenen als der zweckmäßigste anzusehen ist, weil es vielfach von den örtlichen Verhältnissen abhängt, ob man dem einen oder dem anderen Apparate den Vorzug geben soll.

Die Entscheidung hierüber wird ganz besonders von dem Umstande beeinflußt, ob die Kohlen Wert haben oder nicht. Wenn dies der Fall ist, wird man bestrebt sein, kleinere Apparate anzuwenden, welche so eingerichtet sind, daß man nebst gut ausgebrannten Kohlen allen Holzessig und Teer gewinnt und überdies die sich ergebenden Gase zur Beheizung der Retorten verwenden kann.

Liegen aber die Verhältnisse derart, daß man die Kohlen nur schwierig verwerten kann, so ruht das Schwer-

gewicht der Rentabilität der Fabrik in der Ausbeute, welche an Essigsäure und Holzgeist gemacht wird und es ist unter solchen Verhältnissen zweckmäßig, die trockene Destillation des Holzes in sehr großen Apparaten auszuführen, weil es bei diesen leicht möglich ist, die Temperatur sehr langsam zu steigern und infolgedessen einen an Essigsäure sehr reichen Holzessig zu gewinnen.

Die Kühlapparate.

Die Produkte, welche bei der trockenen Destillation des Holzes entweichen, bestehen neben Essigsäure, Wasser und anderen sehr leicht flüchtigen Körpern, aus sehr großen Mengen von Gas. Weil der Gasstrom der Träger der Dämpfe ist und in gewissen Perioden des Prozesses bedeutende Gasmengen entstehen, muß man für eine sehr ausgiebige Abkühlung der Dämpfe sorgen, um nicht sehr große Mengen wertvoller Destillationsprodukte entweder ganz ungenützt in die Luft entweichen zu lassen oder einfach mit den Gasen zu verbrennen.

Bei jenen Anlagen, welche unter Anwendung mehrerer Retorten arbeiten, münden die Abzugsröhren der letzteren in ein gemeinschaftliches Rohr von großem Durchmesser (40 bis 50 *cm*, vergleiche Abb. 30, Seite 144) und in diesem Kondensatorrohre, welches schon kurze Zeit nach Beginn der Operation sehr heiß wird, findet eine beträchtliche Abkühlung der einströmenden Dämpfe und Gase statt, weil der Kondensator, infolge seiner großen Oberfläche, viel Wärme an die umgebende Luft abgibt. Ein Teil der schwerer flüchtigen Teerprodukte wird schon in dem Kondensator verdichtet und wird durch einen Hahn, welcher an der tiefsten Stelle des (in schwach geneigter Lage aufgestellten) Rohres angebracht ist, abgelassen. Es dürfte sehr zweckmäßig sein, über dem Kondensator ein mit vielen engen Öffnungen versehenes Rohr anzubringen und aus diesem tropfenweise so viel Wasser auf den Kondensator fallen zu

lassen, daß das auffallende Wasser so ziemlich vollständig wieder verdampft.

Durch Anwendung dieses Kunstgriffes wird nicht nur die Verflüssigung eines sehr großen Teiles aller Dämpfe erzielt, sondern es wird auch außerdem noch ein doppelter Vorteil erreicht. Da durch diese Abkühlung die Spannkraft der im Kondensator befindlichen Dämpfe und Gase verringert wird, strömen die in den Retorten gebildeten Dämpfe rasch nach, was von großem Vorteil ist, weil durch das lange Verweilen der Dämpfe in der Retorte viel Essigsäure zersetzt wird. Anderseits wird das Volumen der nicht verdichteten Dämpfe in sehr erheblicher Weise verkleinert und man bedarf dann keiner Kühler von so bedeutenden Dimensionen, wie wenn die gesamte Abkühlung erst in dem Kühlapparate erfolgen soll.

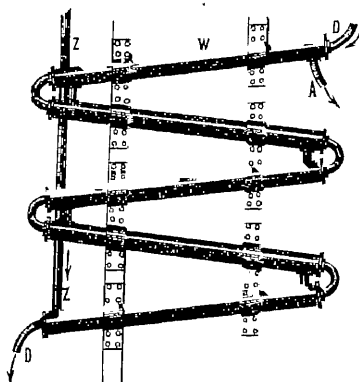



Abb. 33.

Die Gegenstrom-Röhrenkühler.

Schon bei den ältesten Apparaten zur trockenen Destillation des Holzes wurde ein Kühler von zweckmäßiger Einrichtung angebracht, und zwar ein sogenannter Gegenstrom-Röhrenkühler, wie man sie auch in Fabriken verwendet, wo bedeutende Flüssigkeitsmengen in kurzer Zeit abgekühlt werden sollen (z. B. in Brauereien und Spiritusfabriken zur Abkühlung der Maische). Die Einrichtung eines solchen Kühlapparates ist aus Abb. 33 ersichtlich. Das Rohr D, in dem die zu kühlenden Dämpfe enthalten sind, wird von einem zweiten Rohre W umschlossen, welches mit Wasser gefüllt ist; durch das Rohr Z wird aus einem hochaufge-

stellten Behälter kaltes Wasser in den untersten Teil von W geführt, durchströmt W und tritt bei A wieder aus. Nachdem die Dämpfe, welche sich in dem untersten Teile von D befinden, schon stark abgekühlt sind, geben sie an das Wasser nur mehr wenig Wärme ab; in dem Maße, in welchem das Wasser in die höher gelegenen Teile von W gelangt, nimmt es durch die den Dämpfen entzogene Wärme immer höhere Temperaturen an und fließt bei A in stark erwärmtem Zustande aus; bei genügender Länge der Kühlröhren und hinreichend starker Strömung des Wassers werden die Dämpfe in einem Apparate von der eben angegebenen Einrichtung so vollständig zu Flüssigkeiten verdichtet, daß nur sehr geringe Mengen von Essigsäure und Holzgeist von dem Gasstrome fortgeführt werden.

Um auch diese Essigsäuremenge zu gewinnen, läßt man das Gas, ehe man es verbrennt, durch einen Skrubber streichen; die in dem Gasstrome enthaltene Essigsäure wird von dem Wasser aufgenommen.

Die Länge der Kühlröhren muß bedeutend sein; für sechs zu gleicher Zeit im Betriebe befindliche Retorten mit einer Gesamtladung von 18 bis 20 *rm* Holz soll die Röhrenlänge etwa 40 *m* betragen und der Durchmesser der Röhren 15 *cm* sein, weil sonst in dem Apparate durch Rückstauung der Gase großer Druck entsteht, was einer Verminderung der Ausbeute an Essigsäure gleichkommt. Es ist daher sehr empfehlenswert, dem obersten Teile des Röhrenkühlers die Einrichtung zu geben, daß das Rohr W elliptischen Querschnitt besitzt und zwei nebeneinander liegende Röhren D enthält, welche sich erst beim Austritte aus diesem Teile zu einem Rohre vereinigen.

Damit in den Kühlröhren nicht etwa durch Ansammlung zähflüssiger Teermassen eine Verstopfung eintritt, ist es zweckmäßig, den Röhren eine ziemlich starke Neigung zu erteilen und die Verbindung zweier Röhren so zu bewerkstelligen, daß man das Innere jedes Rohres erforderlichenfalls mittels einer Bürste reinigen kann. In Abb. 34

ist die zweckmäßigste Art der Verbindung zweier Kü
dargestellt: das obere Rohr ist mit dem unter
ein Bogenstück verbunden, welches durch Schrauben
halten wird.

Damit die Flüssigkeit, welche aus dem Kül
strömt, nicht durch den Gasstrom stoßweise aus den
sten Rohre getrieben wird, hat J. Bersch an den
apparate die in Abb. 35 dargestellte Vorrichtun
bracht. Das aus dem Kühlapparate tretende Ro
unter einem spitzen Winkel abgeschnitten und reicht

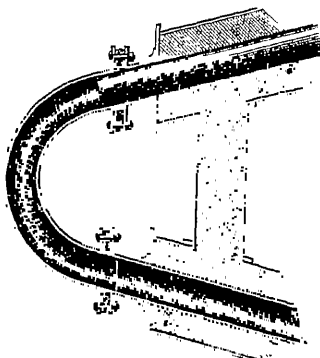
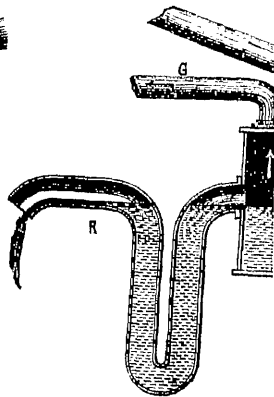
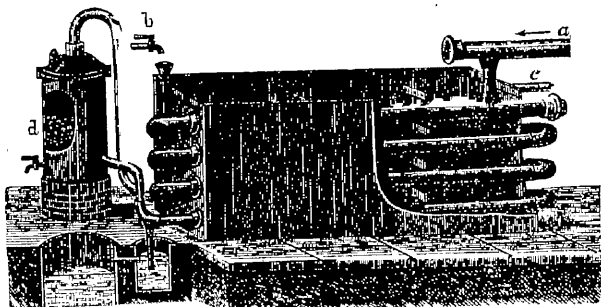



Abb. 34. Abb. 35.

auf den Boden eines zylindrischen Gefäßes C, an
Mantelfläche ein U-förmig gebogenes Rohr R in
Höhe angebracht ist, daß die in C enthaltene Flüssig
zum oberen Rande des Schnittes an dem Rohre D
kann; das am Deckel dieses Zylinders angebrachte
führt das Gas aus C fort. Weil bei vermehrter G
wicklung das Gas nur eine Flüssigkeitsschicht von
ringer Höhe in dem Rohre D hinabzudrücken brau
entweichen zu können, ist durch diese Vorrichtung di
lichkeit geboten, das Gas ungehindert abströmen und

ungehindert das sich in C sammelnde Destillat durch R abfließen zu lassen. Tritt durch D weder Flüssigkeit noch Gas aus, so hört das Abfließen von Holzessig aus R sofort auf und die Mündung von D steht unter hydraulischem Verschlusse.

Die Kastenkühler.

An Stelle der eben beschriebenen Gegenstrom-Röhrenkühler hat man auch als Kühlvorrichtungen die sogenannten Kastenkühler in Anwendung gebracht, welche aus einem trogförmigen Gefäße bestehen, in dessen Schmalwänden

Abb. 36.

(Abb. 36) schiefliegende Röhren befestigt und untereinander durch Bogenstücke verbunden sind. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr b am Boden des Troges ein und fließt durch ein zweites Rohr oben ab. Der scheinbare Vorzug, welchen diese Kühlvorrichtung dem Gegenstrom-Röhrenkühler gegenüber besitzt, liegt darin, daß sie billiger zu beschaffen ist als dieser; wenn man aber die Abkühlung so weit treiben will, daß mit Bestimmtheit alle überhaupt zu Flüssigkeit verdichtbaren Körper gewonnen werden, muß man in den Kastenkühlern ein viel längeres Rohr anwenden als in den Gegenstrom-Kühlern, weil bei diesen die Oberfläche des Kühlrohres in weit vollkommenerer Weise

abgekühlt wird. Ein entschiedener Nachteil der Kastenkühler liegt darin, daß die Röhren nur wenig geneigt liegen und das Abfließen des zähen Teeres nur langsam vonstatten geht, wodurch leicht eine Verstopfung der Kühlrohre eintreten kann.

Wenn nicht dieser Umstand zu befürchten wäre, könnte man als einfachste und sehr gut wirkende Kühlvorrichtung ein einfaches Schlangenrohr anwenden; das Eintreten einer Verstopfung der Röhren durch Teer, welches z. B. erfolgen könnte, wenn der Apparat zeitweilig außer Tätigkeit gesetzt wird, weil sich der Teer bei vollständigem Abkühlen stark verdickt, wäre aber gleichbedeutend mit dem Eintreten einer sehr gefahrvollen Explosion, welche durch starke Spannung der Dämpfe in den Retorten hervorgerufen werden könnte.

Um gegen die Möglichkeit einer Explosion bestimmt gesichert zu sein, ist es zweckmäßig, an dem Kondensator eine Art Sicherheitsventil anzubringen, welches einfach aus einem vertikal aufsteigenden Röhrenstutzen von etwa 30 *cm* Durchmesser besteht, dessen Rand ganz eben geschliffen ist und auf welchem eine ebenfalls geschliffene Eisenplatte liegt, deren Gewicht so groß ist, daß die Platte unter normalen Verhältnissen nicht gehoben wird. Tritt aber infolge einer gänzlichen oder auch nur teilweisen Verstopfung eines Kühlrohres eine beträchtliche Erhöhung des Druckes in dem Apparate ein, so wird diese Platte sofort durch den plötzlich sehr stark werdenden Dampfdruck gehoben und die Dämpfe können gefahrlos entweichen. — Das zweckentsprechendste Material zur Anfertigung der Kühlröhren, das ist jener, in welchen die Dämpfe selbst zirkulieren, ist das Kupfer, doch läßt sich unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln auch Eisen hierfür benützen. Wenn man nämlich den Kondensator, welcher aus starkem Kesselblech (Eisen) verfertigt ist, in der oben angebenen Weise kühlt, so wird schon ein großer Teil der Essigsäure in diesem Teile des Apparates verdichtet und kann abgelassen werden, bleibt sonach nicht lange mit dem Eisen in Be-

rührung; überdies setzt sich in dem unteren Teile des Kondensators auch Teer an, welcher das Eisen vor der Einwirkung der sauren Flüssigkeit schützt.

Die Röhren in dem eigentlichen Kühlapparate würden von der Essigsäure in kurzer Zeit zerstört sein, wenn die saure Flüssigkeit nicht infolge des starken Gefälles dieser Röhren rasch abfließen würde und gerade auch jene Teile der Röhren, über welche der Flüssigkeitsstrom selbst läuft, durch den Teer geschützt würden. Es dürfte bei Anwendung von eisernen Röhren sehr zweckmäßig sein, sie an der Innenseite mit gutem Asphaltlack zu überziehen, weil ein derartiger Überzug durch lange Zeit das Eisen vollständig von der Berührung mit den sauren Dämpfen abschließt.

Kupferne Röhren werden minder stark durch den Holzessig angegriffen als eiserne und können auch ziemlich geringe Wandstärke erhalten; es ist aber sehr wichtig, einen Umstand zu beobachten. Die Kupferröhren werden bekanntlich mit Messing gelötet und diese Legierung wird sehr stark von den Dämpfen der Essigsäure angegriffen; man soll daher für den vorliegenden Zweck nur Kupferröhren anwenden, welche eine sehr dünne Lötnaht besitzen. Es versteht sich von selbst, daß nur jene Teile des Kühlapparates, welche unmittelbar mit den sauren Dämpfen in Berührung kommen, aus einem Material bestehen sollen, welches so viel als möglich gegen Essigsäure indifferent ist; alle anderen Teile werden aus Eisen angefertigt.

Die Luftkühlung.

In Gegenden, welche arm an Wasser sind, ist es schwierig, die ganz ansehnlichen Wassermengen zu beschaffen, deren man zur vollständigen Abkühlung der Dämpfe bedarf, und man hat den Versuch gemacht, dadurch an Wasser zu sparen, daß man die Dämpfe durch sehr lange Röhren leitete und die Abkühlung durch Wärmeausstrahlung herbeizuführen suchte.

Den Erfolg, welchen man hierbei in unserem Klima, namentlich während des Sommers, erzielt, befriedigt begreif-

licherweise nur sehr wenig. Der Holzgeist und einige andere wertvolle Produkte haben Siedepunkte, welche um 60° C herum liegen; daß bei einer Temperatur der umgebenden Luft von beiläufig 30° C von einer vollständigen Verdichtung der Dämpfe dieser Körper keine Rede sein kann, liegt auf der Hand, ja es wird sogar ein großer Teil der bei 117 bis 120° C siedenden Essigsäure von dem Gasstrome fortgerissen.

Wenn man aber Ursache hat, mit dem Kühlwasser sparsam umzugehen, empfiehlt es sich, die Kühlröhren in ähnlicher Weise aufzustellen, wie dies bei den Gegenstrom-Röhrenkühlern der Fall ist, und auf die oberste Röhre einen Regen feiner Wasserstrahlen fallen zu lassen. Durch entsprechende Drehung des Wasserwechsels kann man es dahin bringen, daß nur eine sehr geringe Menge des auf die Röhren getröpfelten Wassers unten abläuft, indem fast das ganze Wasserquantum in Dampf verwandelt wird. Der Verbrauch an Kühlwasser ist bei Anwendung dieser Einrichtung auf das kleinste Maß reduziert — die Kühlung aber dennoch ziemlich vollständig.

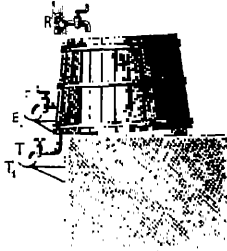
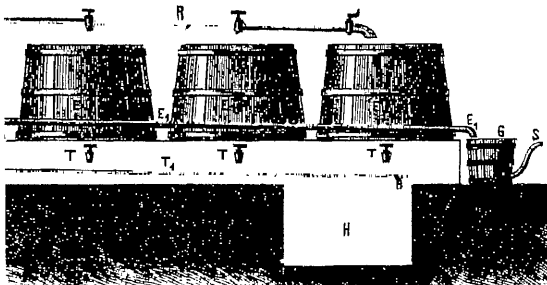
Die Behälter für die Destillationsprodukte.

Als Gefäße, in welchen die flüssigen Produkte der trockenen Destillation des Holzes aufbewahrt werden sollen, verwendet man meistens Holzbottiche, deren Höhe 2 *m* oder auch mehr betragen kann und deren Fassungsraum von der Menge des täglich zu erwartenden Destillates abhängt. Es ist zweckmäßig, den Rauminhalt dieser Gefäße so zu bemessen, daß täglich mindestens eines derselben gefüllt wird. Das **U**förmige Rohr, aus welchem die aus dem Kühlapparate kommenden Flüssigkeiten ablaufen, mündet über einem Trichter, der auf einem Rohre sitzt, welches längs der Bottiche hinläuft und an den entsprechenden Stellen mit Wechseln versehen ist, welche es ermöglichen, die Flüssigkeit nach Belieben in einen der Bottiche laufen zu lassen.

er Bottich ist so aufgestellt, daß er etwas nach
eneigt ist; an der tiefsten Stelle ist ein Hahn
unter dem eine Rinne hinläuft; beiläufig 20 bis
ber dem Boden ist an jedem
in der Wandfläche desselben
angebracht und unter diesen
läuft ebenfalls eine Rinne
b. 37 und 38 versinnlichen
rdnung der Bottiche, die
dient zum Füllen der Bottiche
Destillationsprodukten, die
T und die Rinne T_1 zum
des Teers nach einem in
den versenkten gemauerten
lter H; die Hähne E und
e E_1 zum Ablassen des Holz-
ch einem kleinen Gefäße G, an welchem das Saug-
iner Pumpe zur Weiterbeförderung des Holzessigs
ist.

Abb. 37.

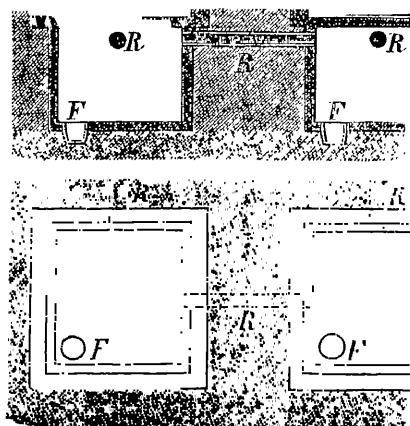
l der Holzteer ausgezeichnete konservierende
ften auf das Holz ausübt, erscheint es sehr

Abb. 38.

ig, die Außenseite der Bottiche mit heißem
zu bestreichen und auch die Eisenreifen der
mit Teer zu überziehen; das Eisen wird durch den

fest anhaftenden lackähnlichen Überzug, welcher beim langsamen Antrocknen des Holzteers entsteht, bleibend gegen Rost geschützt.

Die Sammelkästen.

Wenn man in großem Maßstabe arbeitet, benötigt man eine sehr bedeutende Zahl von Bottichen. Die Anschaffung dieser Gefäße verursacht nun bedeutende Auslagen, und

Abb. 39 und 40.

sie haben den Übelstand, daß sie einen sehr großen Raum einnehmen. Es ist daher in diesem Falle zweckmäßiger, an Stelle der Bottiche Sammelkästen, welche in die Erde versenkt sind, zu verwenden.

Wir haben gefunden, daß sich solche Kästen am einfachsten und billigsten aus Holzbohlen darstellen lassen, welche etwa 8 *cm* dick sind. Man kann zur Anfertigung jedes eben zur Verfügung stehende Holz verwenden, da das Holz infolge der Durchtränkung mit den Destillationsprodukten auch in feuchtem Boden haltbar bleibt. Man fertigt aus den Bohlen prismatische Kästen an, welche 4 *m* lang, 4 *m*

breit und 2·5 *m* tief sind, und ein solcher Kasten faßt demnach, wenn er bis zu 2 *m* Höhe gefüllt wird, 320 *hl* Flüssigkeit. Das Einbauen der Kästen in die Erdgruben geschieht in der Weise, daß in die eine Ecke des Kastens ein kleines Faß F (Abb. 39 und 40) eingesetzt wird, in welches das Saugrohr einer Pumpe gesenkt werden kann. Der zwischen den Bohlen und der Grubenwand vorhandene Raum wird mit Erde ausgestampft und die Fugen, welche sich zwischen den einzelnen Bohlen zeigen, mit Pech ausgestrichen. Oben erhält jeder Kasten einen aus Balken angefertigten Rahmen, über welchen ein aus Bohlen gefertigter Deckel gelegt wird.

Man bringt die erforderliche Anzahl von Kästen so nebeneinander an, daß zwischen den Wänden zweier Kästen mindestens ein Meter Erdreich liegt, und leitet die aus dem Kühler abfließenden Destillationsprodukte durch eine längs der Kästen hinlaufende Rinne in das eben zu füllende Gefäß. Damit nicht durch ein Versehen in der Arbeit ein Kasten zu hoch gefüllt wird, verbindet man alle Kästen untereinander durch wagrecht gelegte Holzröhren R, welche etwa 40 *cm* unter dem Rande angebracht sind.

Nachdem ein Kasten mehreremale mit den Destillationsprodukten gefüllt war, hat sich die am Boden desselben lagernde Teerschicht schon so vergrößert, daß man den Teer auspumpen kann. Man senkt dann das Saugrohr der Pumpe bis auf den Boden des in der einen Ecke des Kastens angebrachten Fäßchens und kann dann den Teer bis auf ganz geringe Reste durch Auspumpen von dem Holzessig trennen. (Abb. 39 und 40 stellen die Einrichtung mehrerer derartiger Sammelbehälter im Grund- und Aufriß dar.)

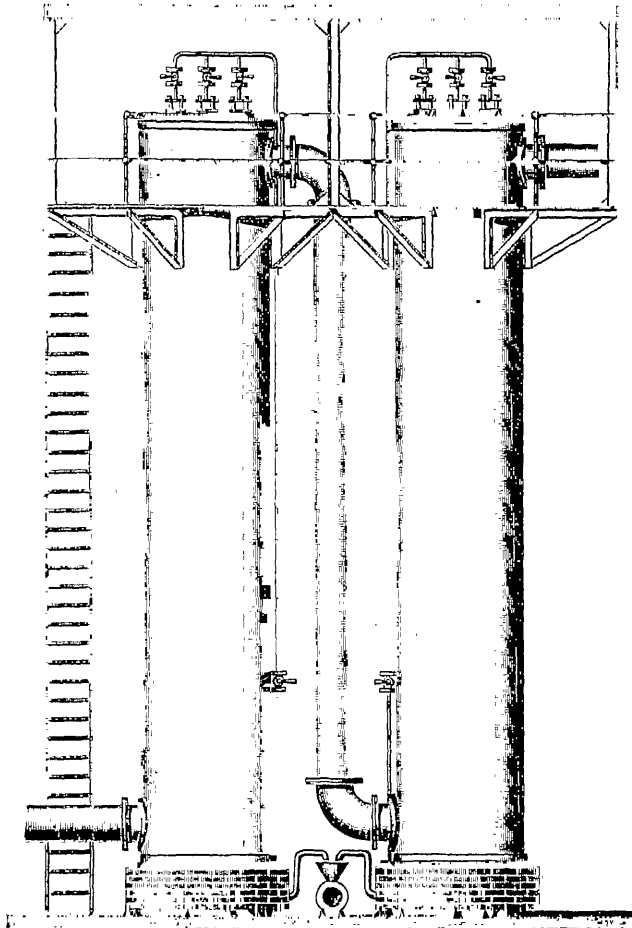
Da die Scheidung des Teers vom Holzessig um so vollkommener stattfindet, je länger die Flüssigkeiten in Ruhe gelassen werden, erscheint es zweckmäßig, bei Beginn der Arbeit zuerst alle Behälter der Reihe nach mit Destillationsprodukten zu füllen, und dann erst den Inhalt des zuerst gefüllten Behälters weiter zu verarbeiten.

Die Verwendung der Gase.

Ein Raummeter Holz liefert bei trockener Destillation in runder Zahl 80 m^3 Gase und diese können sehr zweckmäßig als Heizmaterial angewendet werden. Bei Beginn der Destillation ergibt sich ein an Kohlensäure sehr reiches Gasgemenge, welches als Heizmaterial wenig Wert besitzt; in späteren Stadien tritt aber die Kohlensäure zurück und das Gas enthält neben Kohlenoxyd noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, welche sehr bedeutenden Wert als Brennmateriale haben.

Weil jedoch die Gase, wenn sie die Kühlvorrichtung verlassen haben, noch immer mit durchaus nicht zu vernachlässigenden Mengen flüchtiger Stoffe, besonders Essigsäure und Holzgeist beladen sind, pflegt man sie nicht unmittelbar zu verbrennen, sondern vorher noch eine Waschvorrichtung passieren zu lassen. Diese Waschvorrichtungen (Skrubber) sind jenen Apparaten, die in der Leuchtgasfabrikation zur Reinigung des Gases verwendet werden, ähnlich. Sie bestehen im wesentlichen aus Türmen, in denen Wasser über ein indifferentes Material, wie z. B. Koksstücke, herabrieselt, während das Gas emporsteigt. Dabei nimmt das Wasser die löslichen Bestandteile auf, während sich das Gas mit Wasserdampf sättigt. Die Skrubber Abb. 41, Konstruktion der Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz, werden aus Kupfer angefertigt oder aus Eisen, dann jedoch im Inneren ausgemauert. Wendet man mehrere Skrubber an, so wird das Wasser von einem auf den anderen geleitet, um eine nach Möglichkeit konzentrierte Lösung zu erhalten, die dann mit dem rohen Holzessig verarbeitet wird.

Von den Skrubbern gelangen dann die Gase zu den Feuerungsanlagen, passieren vorher jedoch noch eine Sicherungsvorrichtung, deren Zweck es ist, das Eintreten von Luft und die Bildung explosibler Gasgemische zu verhindern. Wenn erforderlich, werden zwischen Kühler und Skrubber auch Ventilatoren eingeschaltet, die das Gas anzusaugen haben. Doch setzt ihre Anwendung sehr dichte Retorten vor-

Abb. 41.

aus, weil sie sonst Luft in die Retorten einsaugen, was Verluste bedingt.

Wenn man mit einer größeren Anzahl von Retorten arbeitet, kann man den Gang der Operation so leiten, daß man unter einer eben in den Ofen eingesetzten Retorte das Kohlen- oder Holzfeuer ganz erlöschen läßt und sie nur mit dem Gase beheizt, welches aus solchen Retorten entweicht, in denen die Destillation schon in vollem Gange ist und beständig viel Gas entwickelt wird. In Fabriken, welche den Holzessig weiter verarbeiten, ist es am zweckmäßigsten, die Destillationsgase unter die Feuerung eines Apparates zu leiten, der fast ohne Unterbrechung geheizt werden muß, z. B. unter jene Pfannen, in welchen das rohe Natriumazetat zur Kristallisation eingedampft wird.

Es ist darauf zu achten, das aus den Retorten entweichende Gas nicht früher anzuzünden, als bis man sicher sein kann, daß aus dem gesamten Apparate (Retorte, Kondensator und Kühler) alle Luft verdrängt ist, weil sonst der Fall eintreten könnte, daß sich die Flamme in der Röhrenleitung fortpflanzt und eine Explosion hervorruft, die, wenn auch nicht gefahrvoll, doch stark genug wäre, um die mit Ton hergestellten Dichtungen an den Abzugsröhren der Dämpfe, an dem Kondensator usw. zu zerreißen. Sobald übrigens aus einer Retorte Dämpfe entweichen, welche sich beim Abkühlen zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit verdichten, ist auch alle Luft aus dem Apparate verdrängt und man kann das Gas ohne Gefahr entzünden.

Die Ausführung der trockenen Destillation des Holzes.

Wie auch der Apparat, in welchem die trockene Destillation des Holzes durchgeführt werden soll, eingerichtet sein möge, bleibt doch der Verlauf der Destillation in bezug auf die Reihenfolge der Erscheinungen der nämliche und es ist nur ein Unterschied in bezug auf die Art der gewünschten Produkte und die Zeitdauer der Operation zu machen. Sie hängt von der Größe der auf einmal angewendeten Holzmenge ab; je bedeutender sie ist, desto längere Zeit wird die Operation anzudauern haben und man wird unter

sonst gleichen Verhältnissen längere Zeit zum vollständigen Abtrieb einer Holzladung brauchen, wenn man Holzessig, Teer und Schwarzkohle gewinnen will.

Wenn man mit einer größeren Anzahl von Retorten arbeitet, so ist der Gang der Arbeit so einzurichten, daß sie nie unterbrochen wird; es ist dies der zweckmäßigen Verteilung der Arbeit wegen und auch aus dem Grunde zu empfehlen, um nicht durch die gewaltige Menge von Gas, welche sich in einem gewissen Stadium der Operation entwickelt, zu besonderen Auskunftsmitteln gezwungen zu sein.

Bei Anwendung vertikaler Retorten und eines zweckmäßig eingerichteten Hebezeuges für diese, setzt man die Retorten offen in den Ofen ein und beginnt dann gelinde zu feuern; es entwickeln sich anfangs aus dem Holze nur Wasserdämpfe, die man in die Luft entweichen läßt; erst wenn sich der eigentümliche aromatische Geruch einstellt, welcher den Beginn der Destillation anzeigt, setzt man den Deckel auf die Retorte und verbindet ihn mit dem Kühlapparate. Damit der Deckel dampfdicht auf der Retorte sitzt, legt man auf den Rand derselben aus Ton geformte Würste, drückt den Deckel auf und streicht den herausgepreßten Ton mit einer elastischen Stahlklinge glatt.

Es hängt von der Größe der Retorten ab, wie lange die Destillation zu dauern hat; in der Regel leitet man sie in der Weise, daß die Operation in zwölf Stunden durchgeführt ist, doch hängt die Zeit immer von der Größe der Charge ab. Bei großen Apparaten, wie sie z. B. die Meileröfen sind, in denen viele Meter Holz auf einmal verkohlt werden sollen, dauert die Destillation mehrere Tage, weil schon das Anwärmen einer so bedeutenden Holzmenge bis zur Zersetzungstemperatur geraume Zeit in Anspruch nimmt. Wenn einmal jene Temperatur erreicht ist, bei welcher das Holz anfängt, reichlichere Mengen von Destillationsprodukten zu geben, das ist beiläufig bei 200° C, muß man sich bemühen, das Feuer unter den Retorten immer nur in solcher Stärke zu erhalten, daß die Temperatur nur sehr langsam steigt und erst in der letzten Periode der Destilla-

tionszeit 350° C erreicht, so daß bei zwölfstündiger Destillationsdauer die Temperatur im Innern der Retorten durch etwa zehn Stunden unter 350° C bleibt. Um in dieser Regelung der Temperatur Übung zu erlangen — bei neu erbauten Öfen ist dies von besonderer Wichtigkeit —, könnte man auch an einer der Retorten ein Thermometer anbringen, und zwar in folgender Weise. In dem Deckel der Retorte ist eine Öffnung von einigen Zentimetern Durchmesser angebracht und es läßt sich in dieser ein eisernes Rohr, welches unten geschlossen, oben offen ist, festschrauben; die Länge dieses Rohres ist so bemessen, daß das untere Ende desselben bis in die Mitte der Retorte reicht. In dieses Rohr wird ein Quecksilber-Thermometer, dessen Teilung bis zu 360° C (dem Siedepunkte des Quecksilbers) reicht, und welches gegen das Zerbrechen gut geschützt ist, mittels eines Drahtes eingesenkt. Wenn man dieses Thermometer von Zeit zu Zeit emporzieht, kann man nach der Temperaturanzeige einen Schluß auf den Wärmegrad ziehen, welcher gleichzeitig in der Retorte herrscht.

Geübte Praktiker wissen auch aus der Menge des abfließenden Destillates und der gleichzeitig entweichenden Gase auf den Gang der Destillation zu schließen.

Wenn man z. B. eine Holzmenge von 5 m^3 (den Inhalt von zwei Retorten) auf einmal abdestilliert, so erhält man bei richtigem Gang der Feuerung etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden nach Beginn des Heizens das erste Destillat, und zwar in einem Strahle, welcher beiläufig den Durchmesser eines Bleistiftes besitzt. Wird die Temperatur in den Retorten gleichmäßig gesteigert, so ändert sich die Dicke dieses Flüssigkeitsstrahles stundenlang nicht und er behält die ursprüngliche gelbe Farbe bei; das Gas tritt in einem mäßig starken Strome aus dem betreffenden Rohre und brennt mit blaßblauer Flamme. Erst bei höheren Temperaturen, beziehungsweise in späteren Perioden der Destillationszeit, fängt das Glas an, mit etwas stärker leuchtender Flamme zu verbrennen, weil sich ihm dann auch Kohlenwasserstoffe beimischen.

Sobald die Temperatur von etwa 350° C erreicht ist, wird die Menge des Destillates mit einem Male geringer und es vermindert sich auch die Menge des entweichenden Gases; um nun die letzten Anteile der Destillationsprodukte, welche jetzt der überwiegend größeren Menge nach aus Teerprodukten bestehen, zu gewinnen, verstärkt man das Feuer und erhält nunmehr wieder Destillat in reichlicherer Menge. Der aus dem Kühler ablaufende Flüssigkeitsstrahl ist aber fortan durch die zahlreichen Tropfen dunkelgefärbter Teerprodukte fast schwarz gefärbt; der Strom der Gase wird sehr stark und diese Gase brennen mit sehr hell leuchtender, rein weißer Flamme.

Es ist übrigens auch in diesem letzten Stadium der Destillation die Beobachtung gewisser Vorsicht in bezug auf die Steigerung der Temperatur erforderlich; erhöht man die Temperatur zu rasch, so entwickelt sich mit einem Male eine so große Gasmenge aus den Retorten, daß in dem Apparat hoher Druck entsteht, der sich auch aus der Kraft, mit welcher der Gasstrom aus dem in die Heizung mündenden Rohre hervorgetrieben wird, erkennen läßt. Nachdem die Retorten gerade in diesem Stadium des Prozesses am heißesten sind und die Böden nicht selten glühen, so ist Gefahr vorhanden, daß die genieteten Stellen undicht werden und bei den nächsten Operationen eine große Menge von Destillationsprodukten dadurch verloren geht, daß sie in Dampfform durch diese undichten Stellen entweichen und verbrennen.

Wenn man wahrnimmt, daß der Gasstrom anfängt kräftig zu werden, etwa 1½ Stunden vor Ablauf der gesamten Destillationszeit, kann man das Feuer unter den Retorten ganz verlöschen lassen, weil die Wärme, welche sich infolge der Zersetzung in den Retorten entwickelt, im Vereine mit jener, welche von den erhitzten Ofenwänden ausgestrahlt wird, vollkommen hinreicht, um die Operation zu Ende zu führen. Wenn die Temperatur im Innern der Retorte auf 430° C gestiegen ist, so hört die Entwicklung von Destillationsprodukten fast plötzlich auf, die Retorte enthält nunmehr nur Schwarzkohle.

Nachdem das Antimon bei einer Temperatur von 432° C schmilzt, kann man sich dieses Körpers bedienen, um das Eintreten des Endes der Destillation zu ermitteln; man senkt zu diesem Behufe in die vorerwähnte Röhre (S. 170), aus welcher das Thermometer selbstverständlich vor Erreichung der Temperatur von 350° C entfernt wurde, sofern man nicht ein mit einem Gase unter Druck gefülltes Thermometer benützt, an einem Drahte einen kleinen Tiegel, in dem sich ein Stückchen Antimon befindet; sobald dieses geschmolzen ist, ist auch die Destillation beendet und die Retorte kann sofort ausgehoben werden.

Die Flüssigkeit, welche während der Destillation abläuft, ist anfänglich wachsgelb, wird aber später dunkelfärbiger, rotbraun und endlich fast ganz schwarz, und vollkommen trübe. Wenn man sie der Ruhe überläßt, so scheidet sie sich in zwei — wenn man will, in drei — voneinander scharf getrennte Schichten; die unterste derselben ist Teer, eine dicke Flüssigkeit von dunkler, gewöhnlich reinschwarzer Färbung, die mittlere, welche das größte Quantum ausmacht, der Holzessig, ist rotgelb oder rotbraun gefärbt, und die oberste ist wieder dunkelfärbig und besitzt die Eigenschaften des Teeres; meistens ist aber diese Teermasse in so geringen Mengen vorhanden, daß sie nicht einmal die ganze Fläche des Flüssigkeitsspiegels überdeckt, sondern wie Schlacken auf ihr schwimmt.

Es ist sehr zweckmäßig, die Destillate durch längere Zeit vollkommen der Ruhe zu überlassen, weil dann die Scheidung des Teeres vom Holzessig sehr vollständig ist, und dieser als ganz klare rotbraune Flüssigkeit erhalten wird, die viel leichter auf reine Essigsäure verarbeitet werden kann als ein Holzessig, welchem noch größere Mengen von Teer beigemischt sind.

Trifft man bei der Anlage der Fabrik die Einrichtung, daß die Bottiche, welche zur Aufnahme des Destillates bestimmt sind, eine solche Größe erhalten, daß ein Bottich eben durch das in einem Tage gewonnene Destillat gefüllt

wird, und stellt zwölf Bottiche in der durch Abb. 38 versinnlichten Weise zusammen, so kann man den Inhalt des zuerst gefüllten Bottichs durch elf Tage ruhen lassen, ehe man gezwungen ist, durch Entleerung desselben Raum für neu darzustellendes Destillat zu schaffen. Wenn Holzessig und Teer in der Fabrik weiter verarbeitet werden sollen, so gibt man den hierfür bestimmten Apparaten dann auch solche Dimensionen, daß man die täglich resultierende Menge des Holzessigs auf einmal verarbeiten kann. Da die Menge des Teeres weit geringer ist als jene des Holzessigs, der Menge nach etwa ein Siebentel des letzteren, so sammelt man den Teer in einem hierfür bestimmten Behälter (R Abb. 45) und verarbeitet dann größere Mengen von Teer in einer Operation.

Wenn man die flüssigen Destillationsprodukte in den auf S. 164 beschriebenen, in den Boden versenkten Kästen auffängt, kann man die Arbeit so einrichten, daß man das Destillat so lange ununterbrochen in das erste Gefäß fließen läßt, bis dieses endlich so weit mit Teer gefüllt ist, daß durch die Röhre R nicht mehr Holzessig allein, sondern auch Teer abzufließen beginnt. Man kann dann diesen Teer noch eine Zeitlang ruhen lassen, wodurch er sich noch besser von dem ihm anhaftenden Holzessig scheidet und dann das so erhaltene größere Quantum reinen Teeres auf einmal aufarbeiten.

Die Erfahrung lehrt, daß es zweckmäßig ist, auch den Teer so lange als möglich ruhen zu lassen, weil man an dem durch längere Zeit in besonderen Behältern aufbewahrten Teer die Wahrnehmung macht, daß andauernd eine Scheidung der Produkte nach ihren spezifischen Gewichten erfolgt. Am Boden des Teerbehälters sammelt sich Teer von sehr zähflüssiger, griesiger Beschaffenheit an und er ist von so dicker Konsistenz, daß man ihn kaum durch eine Pumpe heraufbefördern kann.

Die höheren Schichten der Teermasse zeigen immer dünnere Konsistenz, die obersten sind nahezu ölartig und auf ihnen schwimmt eine Schicht von Holzessig, welche zeitweilig ab-

genommen und mit dem aus den Bottichen abgelassenen Holzessig gemeinschaftlich verarbeitet wird.

Die Ausbeute.

Die aus einem gegebenen Holzquantum zu erzielenden Mengen von Holzessig und Teer hängen von mehreren Faktoren ab: von der Art des verarbeiteten Holzes, seinem Wassergehalt, und endlich von der Art, in welcher die Destillation selbst geleitet wurde. Weil diese drei Faktoren sehr stark variieren, erscheint es begreiflich, daß auch die Angaben über die Mengen der Destillationsprodukte sehr weit voneinander abweichen und daß namentlich die Quantitäten von Essigsäurehydrat und Holzgeist, welche aus dem rohen Holzessig durch weitere Verarbeitung zu gewinnen sind, bedeutenden Schwankungen unterliegen, weil bei unvorsichtiger Arbeit tatsächlich eine große Menge der im Holzessig vorhandenen Essigsäure verloren geht.

Um bei einer Holzgattung ganz genaue Daten über die Mengen von Holzessig und Teer, welche sie bei fabriksmäßiger Verarbeitung zu liefern imstande ist, zu erhalten, muß man sich der Mühe unterziehen, die Gesamtmenge des während einer gewissen Zeit verarbeiteten Holzes abzuwägen, den Wassergehalt desselben bestimmen und in einer Probe des bei jeder Destillation sich ergebenden Holzessigs die Menge der Essigsäure und des Holzgeistes ermitteln, endlich auch das Volumen des Holzessigs genau feststellen. Aus den Ergebnissen einer solchen durch mehrere Monate fortgesetzten Versuchsreihe und der tatsächlich von der Fabrik gelieferten reinen Essigsäure- und Holzgeistmengen wäre es möglich, sich ganz zuverlässige Daten über die aus der gegebenen Holzgattung gewinnbaren Mengen von Destillationsprodukten zu verschaffen.

Selbstverständlich sind jene Angaben, welche über die Ausbeuten beim Großbetriebe gemacht werden, die wertvollsten für die Praxis und wir lassen nachstehend eine Zusammenstellung solcher Daten folgen:

Holzgattung	nach	Holzessig in Prozenten	Teer in Prozenten	Anmerkung
Eichenholz	Dumas	55·9	—	
Eichenholz	Smith	50·9	—	Spez. Gew. d. Holzessigs 1·0275
Eichenholz } Buchenholz }		58·4	8·25	» » » » 1·0270
Eichenholz } Weißbuchen }	Gillot	58	5·00	Essigsäurehydrat 7%
Eichenholz	Aßmuß	42	8·80	» 4·5%
Birkenholz	Hessel	53·3	2·40	» 3·0%
Birkenholz	Aßmuß	46	8·00	» 3·9%
Birkenholz	Rothe	40	2—3	» 10·0% (aus wasserfreiem Holz)
Kiefernholz	Aßmuß	42	10·5	» 2·4%
» (Stamm)	Hessel	30·8	14·7	» 1·5%
Kiefernholz (Wurzelstock)	Hessel	36·8	16·0	» 1·7%
Tannenholz	Aßmuß	44·5	9·5	» 2·3%
Sägespäne	Hargraves	58·2	5·4	(mit Halydays Apparat, spezifisches Gewicht des Holzessigs 1·050).

Nach Versuchen, welche in kleinerem Maßstabe angestellt wurden, ergaben sich bei den verschiedenen Holzgattungen die folgenden Zahlen, welche insofern von praktischem Wert sind, als sie zeigen, welche Ausbeuten überhaupt aus dem Holze zu erhalten sind, und als Fingerzeige für jene Fabrikanten dienen können, welche Ausbeuten erzielen, die weit hinter den im kleinen angestellten Versuchen zurückbleiben. (Siehe Tabelle S. 176.)

Bei Versuchen, welche in ganz kleinem Maßstabe angestellt werden, erhält man weit größere Ausbeuten an Essigsäure als bei der Arbeit im großen. Nach A. Jakowlew und W. Rudnew wurden aus 100 Teilen Holz, welches vorher bei 120° C getrocknet wurde, folgende Mengen Essigsäure gewonnen.

Linde	10·24	10·17
Birke	9·52	9·29
Espe	8·06	8·37
Eiche	7·92	8·24
Kiefer	5·65	6·12
Tanne.	5·24	5·09

Birkenrinde	2·20	2·38
Zellulose aus Kiefer .	6·21	—
» » Birke .	5·07	—

100 Teile Holz von	Holzessig		mit Proz. Essigsäurehydrat		Teer		Kohle	
	nach Stolze	nach Peters	nach Stolze	nach Peters	nach Stolze	nach Peters	nach Stolze	nach Peters
Birke	44·5	48·0	9·9	5·7	8·6	6·0	24·2	2[illegible]·1
Buche	43·8	46·3	9·8	5·3	9·4	6·2	24·2	23·8
Linde, großblätterig	42·9	46·2	9·4	6·3	11·7	8·9	22·7	21·8
Traubeneiche . .	42·9	—	9·0	—	9·4	—	25·8	—
Esche	46·9	46·8	7·9	4·0	8·6	6·4	23·3	23·7
Roßkastanie . . .	—	—	7·4	—	10·2	—	21·9	—
Pappel (italienische)	46·1	—	7·2	—	8·6	—	23·3	—
Silberpappel . . .	46·1	—	7·0	—	7·8	—	23·3	—
Faulbaum	46·1	—	6·7	—	7·8	—	21·9	—
Weide	46·1	43·4	6·3	6·3	9·4	6·2	21·9	23·6
Kreuzdorn . . .	46·9	—	6·1	—	8·6	—	21·9	—
Campêchebaum . .	44·5	—	6·3	—	9·4	—	12·5	—
Erle	46·1	47·7	5·4	3·9	9·4	5·2	21·9	24·0
Wacholder	45·3	—	5·3	—	10·9	—	22·7	—
Weißtanne	41·4	—	5·3	—	13·3	—	21·1	—
Fichte	42·3	40·6	5·1	2·8	11·7	9·4	21·9	28·3
Sadebaum	43·8	—	4·9	—	11·7	—	22·7	—
Rottanne	39·8	40·9	4·5	2·4	14·1	11·0	23·3	26·1
Föhre	—	44·9	—	2·7	—	10·1	—	28·0
Lärche	—	42·8	—	2·9	—	9·5	—	22·6
Ahorn	—	42·2	—	5·5	—	6·2	—	26·3
Weißbuche	—	48·3	—	6·1	—	4·9	—	23·9
Eiche	—	47·6	—	5·4	—	6·4	—	24·9

Die Ausbeute an Holzgeist (Methylalkohol) beträgt zwischen 0·5 und 1·0% vom Gewichte des trockenen Holzes. Als Mittelzahlen für die Ausbeute an wertvollen Körpern lassen sich bei hartem Holz, speziell bei Rotbuchenholz, welches in Mitteleuropa wohl am häufigsten der trockenen Destillation unterworfen wird, die folgenden annehmen:

100 Gewichtsteile lufttrockenes hartes Holz liefern

45	Gewichtsteile	Holzessig,
4	»	Essigsäurehydrat,
0·4	»	Holzgeist,
6	»	Teer,
22	»	Kohle,
26·5	»	Gase und Verlust.

Das Birkenholz liefert wohl so ziemlich auch die eben angegebene Menge von Holzessig (45 Gewichtsteile aus 100 lufttrockenem Holz); er ist aber bedeutend reicher an Essigsäure und man kann bei Birkenholz die fabriksmäßige Ausbeute an reiner Essigsäure wohl auf 6% veranschlagen. Da in den nördlichsten Ländern Europas — Livland und Nordschweden — die Birke der in den dortigen Wäldern am häufigsten vorkommende Baum ist, so würde sich in diesen an Menschen armen Ländern die Verwertung des Holzes auf dem Wege der trockenen Destillation besonders einträglich gestalten, zumal der Birkenteer auch teurer bezahlt wird, als der aus anderen Holzarten gewonnene Teer.

Wie diese Zahlenreihen beweisen, ergeben die Nadelhölzer verhältnismäßig wenig Essigsäure, aber sehr große Mengen an Teer, und es ist bei diesen Hölzern angezeigt, aus ihnen, bevor man sie der trockenen Destillation selbst unterwirft, Harz und Terpentinöl zu gewinnen.

Eine sehr eingehende Untersuchung der Ausbeuten an allen Produkten, welche das Holz bei der trockenen Destillation liefert, wurde von Senfft ausgeführt, und zwar in der Weise, daß die Zahlen, welche in der folgenden Tabelle mit a bezeichnet sind, sich auf die langsam geführte Destillation beziehen, während die unter b angeführten Zahlen gefunden werden, wenn man in der Weise arbeitet, daß das Holz rasch in die schon zur Rotglut gebrachte Retorte eingeschoben wurde. (Siehe die Tabellen Seite 178 und 179.)

		Gesamt-Destillat kg	Teer kg	Essig: Ausbeute kg	Essig: Säuregehalt kg	Essigsäure-Ausbeute kg	Kohle: Ausbeute kg	Kohle: Gewichtszunahme %	Gase kg
1. Carpinus Betulus L., Stamm gesund	a	52·40	4·75	47·65	13·50	6·43	25·37	6·09	22·23
	b	48·52	5·55	42·97	12·18	5·23	20·47	10·03	31·01
2. Rhamnus frangula L., Geschälte Stämmchen, gesund	a	52·79	7·58	45·21	13·38	6·05	26·50	5·09	20·71
	b	45·38	5·15	40·23	11·16	4·49	22·53	6·85	32·09
3. Alnus glutinosa Gaertn., Stamm geschält, gesund	a	50·53	6·39	44·14	13·08	5·77	31·56	6·29	17·91
	b	47·76	7·06	40·70	10·14	4·13	21·11	9·52	31·13
4. Betula alba L.. Stamm gesund	a	51·05	5·46	45·59	12·36	5·63	29·24	1·29	19·71
	b	42·98	3·24	39·74	11·16	4·43	21·46	7·37	35·56
5. Sorbus aucuparia L., Stamm gesund	a	51·54	7·43	44·11	12·60	5·56	27·84	4·62	20·62
	b	46·40	6·41	39·99	10·41	4·16	20·20	8·72	33·40
6. Fagus silvatica L., Stamm gesund	a	51·65	5·85	45·80	11·37	5·21	26·69	4·61	21·66
	b	44·35	4·90	39·45	9·78	3·86	21·90	8·45	33·75
7. Fagus silvatica L., Ast gesund	a	49·89	4·81	45·08	11·40	5·14	26·90	5·95	23·92
	b	43·14	2·90	40·24	10·89	4·38	21·30	8·99	35·56

8. Populus tremula L., Stamm gesund	a	47·44	6·19	40·54	12·57	5·10	25·47	—	27·09
	b	46·36	6·91	39·45	11·04	4·36	21·33	—	32·31
9. Fagus silvatica L., Ast brandig	a	51·31	3·56	47·75	10·08	4·84	23·23	7·56	25·46
	b	47·32	5·99	41·33	8·88	3·67	20·98	—	31 70
10. Quercus robur L., Stamm gesund	a	48·15	3·70	44·45	9·18	4·08	34·68	4·67	17·17
	b	45·24	3·20	42·04	8·19	3·44	27·73	6·36	27·03
11. Pinus Abies L., Stamm gesund	a	45·37*)	4·42	40 95	6·66	2·73	30·27	4·85	24·36
	b	51·75	9·77	41·98	5·70	2·39	24·18	6·98	24·07
12. Pinus Larix L., Stamm gesund	a	51·61	9·30	42·31	6·36	2 69	26·74	8 08	21·65
	b	43·77	5·58	38·19	5·40	2·06	24·06	8·72	32·17
13. Pinus Abies L., Stamm-anbruch	a	46·92*)	5·93	40·99	5·61	2·30	34·30	4·82	18·78
	b	46·35	6·20	40·15	4·44	1·78	24·24	9·63	29·41
14. Pinus Abies L., Ast gesund	a	46·34	8·13	38·21	5·82	2·22	25·55	9·33	28·11
	b	43 85	5·44	38·41	4·20	1·61	23·35	9·93	32·80
15. Pinus Abies L., Borke	a	40·53	6·99	33·54	3·34	1·12	30·24	—	29 33
	b	37·80	5·36	32·44	2·64	0·86	31 59	—	30·61

*) Nicht vollständig durchgekohlt.

Klar (Technologie der Holzverkohlung) gibt die folgenden, direkt erhobenen Ausbeuten an. Die Zahlen beziehen sich auf die Destillation in Retorten und auf wasserfreies Holz von 100%, ausgedrückt in Gewichtsprozenten.

Holzart	Holzkohle		Essigsaurer Kalk von 80%		Rohholzgeist von 100%		Teer		Kienöl	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Europäische Rotbuche	33	28	10·5	8	2·5	1·7	6	5	—	—
Amerikanischer Ahorn	35	—	8	—	2	—	7	—	—	—
Sehr harzreiche Kiefer	33	28	2·5	2·3	0·42	0 28	20	—	8	—
Europäische Tanne .	36	33	3·6	3	0·8	0·6	12	6	5	0·4
Sägemehl, Nadelholz	33	—	3	—	0·6	—	10	—	—	—
Olivenkerne . . .	35	—	4	—	1·2	—	4	—	—	—

Die Verwendung des Holzessigs und des Teeres.

Sowohl der Holzessig als auch der Holzteer sind nur Halbprodukte, welche zwar ohne weitere Verarbeitung für manche Zwecke tauglich sind, ihren eigentlichen Wert aber erst erlangen, wenn man aus ihnen gewisse Körper im reinen Zustande abscheidet. Für sich allein ist der rohe Holzessig nur seiner fäulniswidrigen Eigenschaften wegen zum Imprägnieren von Holz gut verwendbar und es läßt sich auch der Holzteer, besonders der im Nadelholz, welcher in noch höherem Grade fäulniswidrig wirkt, in ausgezeichneter Weise zur Konservierung von Holz verwenden.

In Gegenden, in welchen das Holz so geringen Wert besitzt, daß es eigentlich nur auf dem Wege der trockenen Destillation verwertet werden kann, ist es mitunter auch mit Schwierigkeiten verbunden, den Holzessig auf reine Essigsäure und den Teer auf Kreosot zu verarbeiten; es ist aber möglich, durch sehr einfache Manipulationen aus ihnen wertvollere und, was hier von besonderer Wichtigkeit ist, leicht transportable Produkte darzustellen.

Wenn man den rohen Holzessig der Destillation unterwirft, so erhält man einerseits rohen Holzgeist, anderseits aber den sogenannten »destillierten Holzessig«, welcher entweder direkt verwertet oder auf essigsauren Kalk verarbeitet werden kann. Wenn es sich darum handelt, zu bestimmen, in welcher Weise die Rohprodukte Holzessig und Teer weiter behandelt werden sollen, muß man vor allem auf die Transportkosten für die Chemikalien Rücksicht nehmen; wenn diese nicht zu hoch sind und Arbeitskraft zu mäßigen Preisen verfügbar ist, erscheint es am zweckmäßigsten, aus den Rohprodukten die wertvollsten Endprodukte, d. i. reine, hochprozentige Essigsäure oder auch essigsauren Kalk, Holzgeist, eventuell Kreosot darzustellen. Hat man harzreiches Nadelholz zu verarbeiten, so wird selbstverständlich der Gewinnung von Harz und Terpentinöl eine Hauptrolle in der ganzen Fabrikation zukommen.

VIII.

Die Verarbeitung des Holzessigs.

In dem Zustande, in welchem man den Holzessig aus dem Holze gewinnt, bildet er eine Flüssigkeit, die nur eine beschränkte Verwertung zuläßt; man kann nämlich den rohen Holzessig, ohne ihn einer weiteren Behandlung zu unterwerfen, nur zur Imprägnierung von Holz oder zur Fabrikation des sogenannten essigsauren Eisens verwenden, weil ein Teil der Teerprodukte dem rohen Holzessig einen so durchdringenden brenzlichen oder »empyreumatischen« Geruch verleiht, daß hierdurch die Verwertung für andere Zwecke unmöglich wird. Es ist auch nicht möglich, den Holzessig bloß durch Destillation von diesen Teerprodukten zu befreien; durch oftmalige Rektifikation erhält man zwar schließlich eine an der Luft fast farblos bleibende, hochkon-

zentrierte Essigsäure, welcher aber der brenzliche oder Rauchgeruch immer noch so stark anhaftet, daß die Essigsäure für Speisezwecke nicht verwendet werden kann.

Es ist jedoch möglich, die Essigsäure aus dem Holzessig in vollkommen reinem Zustande abzuscheiden und hierauf beruht nicht nur die Darstellung der verschiedenen Azetate (oder essigsauren Salze) auf fabriksmäßigem Wege, sondern, was eigentlich noch wichtiger ist, die Bereitung absolut reiner, für Speisezwecke verwendbarer Essigsäure.

In welcher Weise auch der Holzessig verwendet werden soll, immer muß besonderes Gewicht darauf gelegt werden, ihn so viel nur möglich von dem Teere zu trennen. Schöpft man Holzessig, welcher soeben gewonnen wurde, aus der Kufe, so erscheint er als eine trübe, rotbraune Flüssigkeit; läßt man diese in einem hohen Gefäße ruhig stehen, so scheidet sich am Boden eine ziemlich starke Teerschicht ab, über welcher der nunmehr völlig klare Holzessig lagert; bisweilen schwimmt auch eine dünne, ölartige Schicht leichter Teerprodukte auf dem Holzessig. Weil die Gegenwart des Teers bei der Verarbeitung des Holzessigs in vielfacher Beziehung störend wirkt, muß man dafür Sorge tragen, Holzessig und Teer schon auf mechanischem Wege soviel als möglich voneinander zu trennen und dies geschieht dadurch, daß man die Destillationsprodukte durch mehrere Tage — je länger, je besser — in den Kufen stehen läßt.

Es ist vorgeschlagen worden, den Holzessig durch Einlegen einer Dampfschlange in die Kufen zu erwärmen und hierdurch die vollkommenere Scheidung von Holzessig und Teer zu bewirken, allein abgesehen von der Kostspieligkeit der Anlage (die Dampfschlange müßte aus Kupfer gefertigt sein) wirkt diese Behandlung weniger günstig als das längere Ruhen der Flüssigkeit und überdies kann durch ein etwas zu starkes Erwärmen ein Teil des leichtflüchtigen Holzgeistes zur Verdampfung gebracht werden.

Es gibt mehrere Wege, nach welchen sich aus dem rohen Holzessig konzentrierte Essigsäure gewinnen läßt und

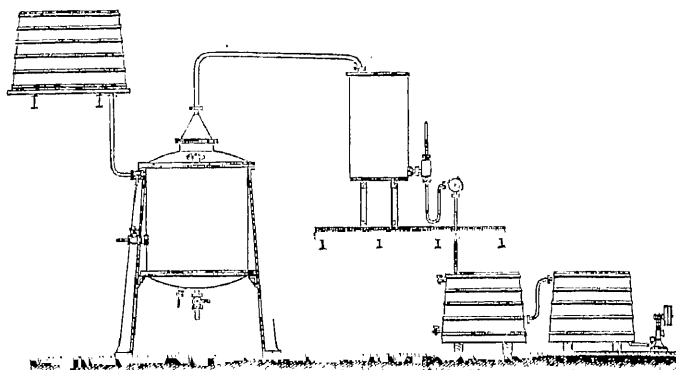
es hängt von der Bestimmung ab, welcher diese Essigsäure zugeführt werden soll, welcher Weg der empfehlenswerteste ist. Wenn die Essigsäure zur Darstellung von Azetaten verwendet werden soll, bei welchen das Vorhandensein eines schwachen empyreumatischen Geruches nicht störend wirkt, ist es am zweckmäßigsten, aus dem rohen Holzessig den sogenannten destillierten Holzessig zu bereiten und diesen auf Azetate zu verarbeiten, man kann auf diese Weise z. B. rohen Bleiessig darstellen.

Wollte man den destillierten Holzessig unmittelbar zur Bereitung der verschiedenen Azetate benützen, so erhielte man Salze, welche sich an der Luft infolge der Oxydation der Teerprodukte braun färben würden; man benützt aber das Verhalten mancher essigsauren Salze in der Wärme, um aus ihnen chemisch reine Essigsäure zu gewinnen. Während nämlich fast alle Salze der organischen Säuren schon bei einer verhältnismäßig geringen Temperatur zersetzt werden, kann man einige Salze der Essigsäure bis nahezu einer Temperatur von 400° C. erhitzen, ohne daß sie sich zersetzen; wohl aber werden bei dieser Temperatur alle dem Salze anhaftenden Teerprodukte vollkommen verflüchtigt oder zerstört, so daß man durch Umkristallisieren der erhitzten Masse Salze erhält, welche frei von empyreumatischen Körpern sind, worauf sich dann chemisch reine Essigsäure gewinnen läßt.

Der destillierte Holzessig.

Da der rohe Holzessig stets auch Teer gelöst enthält, ist es unbedingt erforderlich, ihn davon zu befreien, ehe man ihn neutralisiert und essigsauren Kalk darstellt. Denn nur aus vom Teere befreiten Holzessig ist es möglich, hochprozentigen »Graukalk« zu erzeugen, während man sonst nur sogenannten »Braunkalk« gewinnt, der im Maximum nur etwa 67% essigsauren Kalk enthält. Diese Trennung geschieht durch einmalige Destillation des rohen Holzessigs, wobei in dem Destillierapparate der sogenannte »Blasenteer« zurückbleibt.

Man bringt den Rohholzessig zu diesem Zwecke in einen einfachen Destillierapparat, wie Abb. 42 (Konstruktion der Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz nach Klar), der durch gespannten Dampf geheizt wird und treibt den Inhalt ab, wobei rund 7% Blasenteer zurückbleiben. Das Destillat, »Hellessig« genannt, enthält noch geringe Mengen flüchtiger Öle, die ebenfalls mit den Wasserdämpfen übergingen, sie werden auf mechanischem Wege entfernt, indem man den Hellessig der Ruhe überläßt oder ihn in nach Art

Abb. 42.

der Florentiner Flaschen hintereinander geschalteten Bottichen abscheidet.

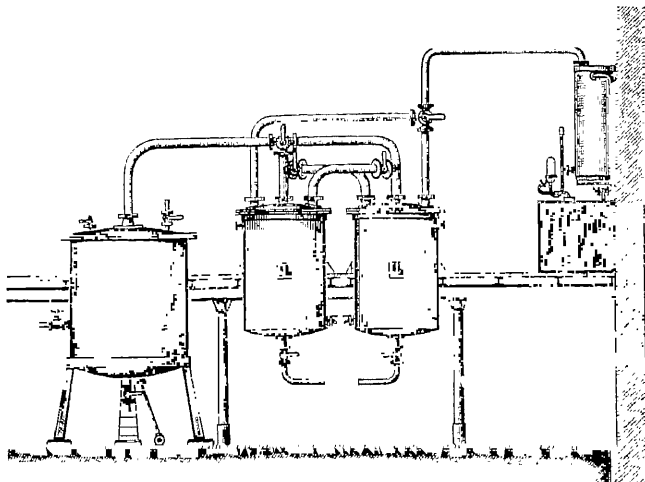
Der Hellessig enthält außer Essigsäure noch »Holzgeist«, d. i. ein Gemisch von Methylalkohol, Essigsäure-Methylester (Methylazetat), Aldehyd, Azeton und Allylalkohol und kann vom Holzgeist durch abermalige fraktionierte Destillation getrennt werden. Dann geht jedoch auch der Essigsäure-Methylester in den Holzgeist über, wodurch Verluste an Essigsäure bedingt sind. Besser ist es daher, den destillierten Holzessig zunächst mit Kalkmilch zu neutralisieren, wodurch auch der Methylester zum größten Teile verseift, d. h. in essigsauren Kalk und Methylalkohol ge-

spalten wird und ihn dann erst zu destillieren. Der rohe Holzgeist wird dann der Rektifikation unterworfen, die Lösung von essigsaurem Kalk eingedampft und zur Kristallisation gebracht.

Es ist einleuchtend, daß dieses Verfahren nach der Richtung unzweckmäßig ist, als hier eine zweimalige Destillation stattfindet. Die Wärme, die zur ersten Destillation des rohen Holzessigs angewendet wurde, ist mithin verloren. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hat M. Klar das sogenannte »Dreiblasensystem« ausgearbeitet. Es beruht darauf, daß das bei der ersten Destillation des rohen Holzessigs auftretende Dampfgemisch gleich in Kalkmilch geleitet wird, wo aus der Essigsäure essigsaurer Kalk, der gelöst bleibt, entsteht. Die Dämpfe treten abermals in eine mit Kalkmilch gefüllte Blase ein, wo mitgerissene Essigsäure sicher gebunden wird. Die Dämpfe gelangen dann schließlich in einen Kühler, in dem sich der Holzgeist kondensiert. Da der Siedepunkt des Holzgeistes niederer liegt als jener der Essigsäure, geht nicht bis zum Schluß Holzgeist über, man kann daher den Kühler schon früher ausschalten und die Dämpfe entweichen lassen oder sie zu anderen Zwecken verwenden. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die latente Wärme der aus der ersten Blase kommenden Dämpfe ganz ausgenützt wird. Denn die Kalkmilch in der zweiten und dritten Blase gerät ins Kochen und dadurch wird die Lösung von essigsaurem Kalk gleichzeitigt eingeengt. Selbstredend muß die Kalkmilch in den Blasen erneuert werden, ehe sie vollständig mit Essigsäure gesättigt ist. Nach diesem Verfahren werden mithin drei Vorteile in einer Operation erreicht: Die Befreiung des rohen Holzessigs vom Teer, die Abscheidung des Holzgeistes und die Konzentrierung der Lösung von essigsaurem Kalk. Man erhält eine 20 bis 25%ige Kalziumazetatlösung und ein Destillat mit etwa 10% Holzgeist.

Abb. 43 zeigt die Apparate des eben besprochenen Dreiblasensystems, Konstruktion der Firma J. H. Meyer in Hannover-Hainholz, mit den von M. Klar angebrachten

Verbesserungen. Um nämlich zum Zwecke des Wechsels der Kalkmilch, sobald sie nahezu gesättigt ist, die Destillation nicht unterbrechen zu müssen, ist ein Dreiweghahn vorhanden, der es gestattet, die von der ersten Blase kommenden Dämpfe sowohl nach der zweiten als auch nach der dritten Blase leiten zu können. Ebenso kann jede Blase unmittelbar mit dem Kühler verbunden werden.

Abb. 43.

Ist die Kalkmilch in der ersten Vorlage (Blase 2) mit Essigsäure gesättigt, so wird der Dampfzutritt auf die zweite Vorlage (Blase 3) gestellt und die Blase 2 entleert und neu beschickt. Ist dies geschehen, so passieren die Dämpfe wieder beide Vorlagen oder es wird zum Zwecke der Neubeschickung von Blase 3 der umgekehrte Weg einschlagen.

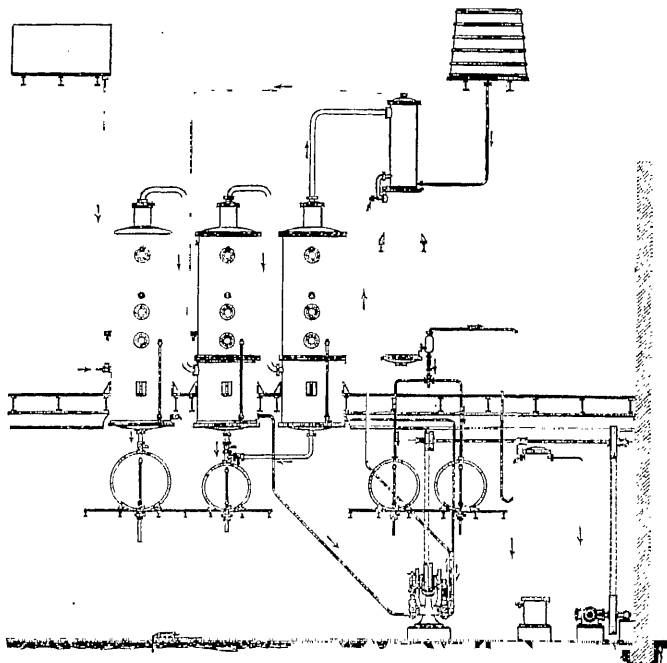
Anders wird bei dem Unterdruckverfahren von J. H. Meyer (D. R. P. 193.382), eingeführt von M. Klar, gearbeitet. Es beruht auf der Tatsache, daß alle Flüssig-

keiten unter vermindertem Luftdrucke bei niederer Temperatur sieden. Stehen daher zur Heizung Dämpfe zur Verfügung, deren Temperatur geringer ist als der Siedepunkt der zu verdampfenden Flüssigkeit, so kann man sie doch zur Destillation verwenden, wenn man den Luftdruck über der zu verdampfenden Flüssigkeit entsprechend verringert. M. Klar beschreibt die Durchführung dieses Verfahrens, das sich besonders für große Anlagen eignet und auch schon praktische Verwendung findet, in seiner »Technologie der Holzverkohlung« folgendermaßen:

Zur Durchführung gehören ein, zwei oder drei miteinander verbundene Verdampfapparate, die an einer gemeinschaftlichen Luftpumpe hängen und in denen eine abgestufte Luftleere unterhalten wird. Abb. 44 gibt die Anordnung eines solchen Apparates wieder. Bei einem Dreikörperapparat enthält z. B. der erste Körper die Kalziumazetatlösung, welche bei einem Druck von 550 *mm* Quecksilbersäule, entsprechend einem Siedepunkte von 90° durch Abdampf oder Abgase mit einer Temperatur von 103° C. verdampft wird. Der Wasserdampf von 90° tritt in den Heizkörper des zweiten Verdampfers, in dessen Verdampfraum nur mehr ein Druck von zirka 200 *mm* Quecksilbersäule, entsprechend einer Siedetemperatur von 70 bis 80° herrscht. Der Heizdampf von 90° kann also den bei 70° verdampfenden Holzessig destillieren. Die aus dem zweiten Körper austretenden Holzessigdämpfe treten mit einer Temperatur von 70 bis 80° in die Heizvorrichtung des dritten Körpers, in dessen Verdampfraum nur mehr ein Druck von 160 *mm* herrscht, so daß hier der Holzessig schon bei 60° siedet. Gleichzeitig kondensieren sich aber auch die Dämpfe im Heizkörper.

Der letzte Körper (zweite Holzessigverdampfer) ist mit einem Kühler verbunden, in dem das Destillat verflüssigt und abgekühlt wird. Der Kühler ist mit Wechselvorlagen in Verbindung und diese mit der Luftpumpe. Der Apparat scheidet also die Hälfte des Destillates aus der Heizkammer des dritten Körpers ab, die andere Hälfte aus dem Kühler

dieses Apparates. Da sowohl die Kalziumazetatlösung, wie auch der Rohholzessig dem Apparate ununterbrochen zufließen, so wird die gesamte Operation der Konzentration der Azetatlösungen und der Destillation des Holzessigs in einem einzigen, ununterbrochen arbeitenden Apparate aus-

Abb. 44.

geführt, der es außerdem gestattet, die zu verdampfenden oder zu destillierenden Flüssigkeiten kostenlos vorzuwärmen.

Ferner sei noch das Teerscheideverfahren von J. H. Meyer (D. R. P. 189.303), eingeführt von M. Klar, erwähnt. Es beruht darauf, daß die, das bei der Destillation des Holzes auftretende Dampfgemisch zu-

sammensetzenden Dämpfe verschiedene Siede- beziehungsweise Kondensationspunkte besitzen. Während der Wasserdampf bei 100° siedet und sich unter dieser Temperatur tropfbar flüssig niederschlägt, siedet Essigsäuredampf bei 120° und Holzgeistdampf bei 66°. Die Dämpfe besitzen aber eine Temperatur von 250 bis 300°, sie sind überhitzt und nur die Teerdämpfe, die sie mitführen, sieden bei dieser Temperatur oder noch höher, d. h. dann sind sie in Form eines feinen Nebels darin vorhanden. Man kann also dem aus den Retorten austretenden Dampfgemisch Wärme entziehen, ohne befürchten zu müssen, daß sich Essigsäure, Wasserdampf und Holzgeist kondensieren, wohl aber wird sich dann der Teer niederschlagen.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man ein Zellensystem, z. B. einen Glockenwäscher spezieller Konstruktion, zwischen den Verkohlungsapparat und den Kühler einschaltet. Sobald die Verkohlung beginnt und das Dampfgemisch in diesen aus Kupfer verfertigten Glockenwäscher eintritt, beginnt sich in den Zellen der Teer niederzuschlagen, wobei auch, da die Temperatur in den aufeinander folgenden Zellen immer geringer wird, eine Trennung der verschiedenen Dämpfe stattfindet. Als Resultat dieses Verfahrens wird aus lufttrockenem Buchenholz ein Holzessig erhalten, der nach Abscheidung der begleitenden Öle ungefähr die folgende Zusammensetzung zeigt:

7 bis 9% Essigsäure und Homologe,
2·5 bis 3·2% Holzgeistbestandteile,
87·2 bis 91·4% Wasser,
0·1 bis 0·3% Verdampfungsrückstand bei 100° C.

Da nun nach diesem Verfahren eine Trennung der Holzessig- und Holzgeistdämpfe vom Teer ohne vorhergehende Kondensation möglich ist, konnte nach dem der Firma F. H. Meyer erteilten D. R. P. 214.558 eine Vereinfachung nach der Richtung eintreten, daß zur Absorption der Essigsäuredämpfe nicht eine Lösung von Kalk (Kalkmilch), sondern unmittelbar kohlensaurer Kalk verwendet wird, der nur von Essigsäure angegriffen wird.

Man erhält dadurch unmittelbar eine Lösung von essigsaurem Kalk, während die Holzgeistdämpfe usw. kondensiert werden.

M. Klar beschreibt in seiner »Technologie der Holzverkohlung« dieses Verfahren folgendermaßen:

Die aus irgendeinem Verkohlungsapparate entweichenden Dämpfe von Holzessig, Holzgeist, Phenolen, Leichtölen und Teer sowie die unkondensierbaren Gase streichen durch einen Apparat (z. B. nach dem D. R. P. 189.303) in dem dem Dampfgasstrom die Teerbestandteile entzogen werden. Von hier aus tritt der Gasstrom in aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Materiale angefertigte Türme von genügender Höhe ein, die in ihrem unteren Teile ein Sieb tragen, auf dem faustgroße Stücke von kohlensaurem Kalk in genügend hoher Schicht ausgebreitet sind. Bei dem Zusammentreffen der essigsäurehaltigen Gase mit dem Kalkstein wird nur die Essigsäure an den Kalk gebunden, während alle übrigen Bestandteile, auch die mit Wasserdämpfen flüchtigen Phenole und Holzöle aus dem oberen Teile der Neutralisationstürme nach einem mit diesem verbundenen Kühler entweichen. Die Lösung von essigsaurem Kalk fließt aus dem unteren Teil des Turmes aus und gelangt von hier in Holzbottiche, welche als Florentiner Flasche wirken, um noch die letzten Reste von mitgerissenen Ölen abzuscheiden. Die erforderliche Benetzung der Kalksteinstücke kann entweder durch einen mit dem Kalksteinturm verbundenen Rückflußkühler oder durch innere Berieselung mit Wasser, Holzessig, Kalziumazetatlösung usw. ausgeführt werden.

Die aus dem Turm entweichenden Gase und Dämpfe, welche der Hauptsache nach aus Wasserdämpfen, Holzgeistdämpfen, den Phenoldämpfen, Holzöldämpfen nebst unkondensierbaren Gasen bestehen, gehen durch den schon erwähnten Kühler, in dem das Gemisch von Wasser, Holzölen, Holzgeist und Phenolen niedergeschlagen wird. Die unkondensierbaren Gase entweichen durch den Gasscheider und können zur Beheizung der Verkohlungsapparate ver-

wendet werden. Das Kondensat wird dann durch eine Rektifikation unter Zusatz von Kalkmilch in Holzgeist zerlegt, welcher als Destillat erhalten wird, während die Phenole, Holzöle und die sonstigen Begleitprodukte, gebunden an Kalk, als wertloser Blasenrückstand verbleiben.

Durch die Anwendung des kohlensauren Kalkes n Stückform als Absorptionsmittel für die entteerten, gas- und dampfförmigen Destillationsprodukte des Holzes läßt es sich mithin erreichen, in einem einzigen Arbeitsgange die Produkte der trockenen Destillation des Holzes unmittelbar in konzentrierte Lösungen von essigsaurem Kalk und Holzgeist zu zerlegen.

Der frisch bereitete destillierte Holzessig ist eine farblose, stark saure und empyreumatisch zugleich riechende Flüssigkeit, welche sich aber an der Luft infolge der Oxydation der empyreumatischen Körper stark bräunt. So viele Mittel auch angegeben wurden, den destillierten Holzessig von dem empyreumatischen Geschmack und Geruch zu befreien, erfüllt doch nicht eines derselben seinen Zweck in solcher Weise, daß es möglich wäre, den Essig zu Speisezwecken zu verwenden. Der sicherste Beweis für die Unbrauchbarkeit dieser Methoden liegt schon darin, daß sich keine in der Praxis einbürgern konnte, obwohl durch direkte Umwandlung des destillierten Essigs Speiseessig zu sehr billigen Preisen dargestellt werden könnte.

Wenn es sich um die Verwendung des Essigs für technische Zwecke handelt, z. B. zur Darstellung von Bleizucker und Bleiweiß, essigsaurer Tonerde, Kupferazetat, usw., so kann man hierfür unmittelbar den destillierten Essig verwenden. Man gebraucht in jenen Fällen, in welchen man ein reines Präparat zu erhalten wünscht, die Vorsicht, die Vorlage an dem Apparate, in welchem der rohe Holzessig destilliert wird, zu wechseln, wenn beiläufig 80 bis 85% der ganzen überhaupt zu gewinnenden Essigmenge übergegangen sind, weil erfahrungsgemäß die letzten Anteile des destillierten Essigs weit reicher an empyreumatischen Stoffen sind als die anfangs übergehenden.

Beabsichtigt man die Darstellung von nicht, so unterbricht man die Destillation des sobald das Aräometer bis 1·000 gestiegen vom Holzgeist befreiten Holzessig in eine in welcher die Neutralisation mit einer jener deren essigsaure Salze zur Darstellung verwendbar sind.

Es ist eine große Anzahl von Versuche dem destillierten Holzessig die empyreuma entziehen oder sie zu zerstören, doch war suche von einem für die Praxis brauchbar gleitet. Durch Digerieren mit frisch geglühter H dium, lang andauerndes Erwärmen mit Oxydationsmitteln, erhält man nach dem A eine Säure, welche etwas reiner ist als destillierte Holzessig, trotzdem aber nicht reiner Präparate, noch weniger aber als wendbar ist.

Eine Methode, die ein etwas reineres das Terreilsche Verfahren, welches in der wird, daß man den rohen Holzessig mit 1/ Volumens an konzentrierter Schwefelsäure Flüssigkeit durch 24 Stunden ruhen läßt; hierdurch bedeutende Mengen von Teer ab nach dem Abdestillieren eine nur wenig nach In der Praxis ist dieses Verfahren kaum an metallenen Destilliergefäße von der Flüssigke deutende Mengen von Schwefelsäure enthält griffen werden, ein Übelstand, welchen man wendung von Gefäßen aus Steinzeug was aber wieder mit Rücksicht auf die des zu verarbeitenden Holzessigs mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Der frisch destillierte Holzessig ist wird aber in Berührung mit Luft immer bei vermindert sich auch der empyreumatis die Stoffe, welche Ursache des letzteren sind,

in nicht riechende übergeführt werden. Dieses Verhalten des Holzessigs hat Rothe dazu veranlaßt, den Holzessig durch Zusammenbringen mit sehr viel Luft sehr arm an Empyreuma zu machen. Er läßt zu diesem Behufe den destillierten Holzessig in Form eines feinen Regens auf eine 8 *m* hohe und 40 *cm* im Durchmesser haltende Säule kleiner Koksstücke fallen, welche sich in einem innen stark verzinnten Rohre befindet. Am unteren Ende dieser Säule strömt ein Luftstrom von 40° Wärme in das Rohr, somit dem Strome des Essigs entgegen. Infolge der eintretenden Oxydation der Teerstoffe steigt die Temperatur in der Kokssäule auf 50 bis 60° C und unten fließt ein nur schwach empyreumatisch riechender Essig ab, der durch Filtration über Knochenkohle auch von diesem Geruche befreit werden kann und dann angeblich als Tafelessig verwendbar sein soll.

Nach Versuchen, welche wir über die Brauchbarkeit des eben beschriebenen Verfahrens angestellt haben, ist es für die Praxis nicht zu empfehlen, weil durch die harzartigen Oxydationsprodukte auf den Koksstücken sehr bald Ablagerungen entstehen, welche den freien Durchzug des Flüssigkeitsstrahles und der Luft hemmen, weshalb eine oftmalige Erneuerung der Koksbeschickung notwendig wird. Überdies ist zu bemerken, daß auch ein Teil der Oxydationsprodukte in dem Essig selbst gelöst bleibt und er schon aus diesem Grunde allein nicht als Speiseessig verwendbar wäre.

Der einzige Weg zum Ziel: aus dem Holzessig vollkommen reine Essigsäure darzustellen, besteht darin, die Essigsäure an starke Basen zu binden, die sich ergebenden Salze so stark zu erhitzen, daß alle Teerstoffe verflüchtigt oder zersetzt werden, und aus den so gereinigten Salzen durch Destillation mit starken Säuren Essigsäure abzuscheiden. Nach diesem Verfahren kann man schließlich kristallisierte Essigsäure, somit das chemisch reine Präparat darstellen.

Die Gewinnung reiner Essigsäure aus dem Holzessig.

Die basischen Körper, deren man sich in der Praxis bedient, um die im Holzessig enthaltenen Säuren zu binden, sind je nach dem Ziele, das man vor Augen hat, entweder Kalk oder Natron. Kalk wird angewendet, wenn man eine für alle technische Zwecke taugliche Essigsäure darstellen will; Natron, wenn es sich darum handelt, absolut reine, für Speisezwecke brauchbare Essigsäure zu erhalten. In manchen Fabriken, die nicht mit den Apparaten versehen sind, welche man zur Gewinnung von reiner Essigsäure benötigt, begnügt man sich auch damit, aus dem Holzessig den rohen Holzgeist abzudestillieren und aus dem Rückstande in der Destillierblase rohes Kalziumazetat, essigsauren Kalk (Graukalk), darzustellen und diese beiden Rohprodukte an chemische Fabriken abzugeben — ein Verfahren, welches namentlich dort mit Vorteil angewendet wird, wo die Transportkosten für die Chemikalien sehr hohe sind; das Gewicht des rohen Holzgeistes und jenes des rohen essigsauren Kalkes dürfte (Verpackung eingerechnet) kaum 10% vom Gewichte des angewendeten Holzes ausmachen. Ferner kommt auch die Verarbeitung des Kalziumazetats auf Azeton in Betracht.

Weil das Kalzium-, respektive Natriumazetat, die technisch wichtigsten Salze der Essigsäure und, wie erwähnt, die Ausgangspunkte zur Darstellung der reinen Säure selbst sind, wollen wir ihre Herstellung etwas ausführlicher beschreiben.

Die Darstellung von Kalziumazetat oder essigsaurem Kalk.

Man verwendet gewöhnlich zur Neutralisation des rohen (durch Destillation vom Holzgeist befreiten) Holzessigs gebrannten und gelöschten Kalk, kann aber, da die Essigsäure eine starke Säure ist und mit Leichtigkeit Kohlensäure aus Salzen zu verdrängen vermag, unmittelbar Kalkstein, d. i. kohlensauren Kalk zu diesem Zwecke verwenden. Daher muß der Kalkstein dann ziemlich rein, namentlich arm an organischer Substanz sein, und man muß das Neutralisieren in

großen Gefäßen vornehmen, weil die Lösung des Kalziumazetats durch die entweichende Kohlensäure sehr stark schäumt — ein Übelstand, welcher bei Anwendung von gebranntem Kalk wegfällt.

Die neutralisierte Flüssigkeit soll mehrere Tage ruhig stehen, weil sich aus der Lösung des Kalziumazetates, welche spezifisch schwerer ist als der Holzessig, eine bedeutende Menge von Teer an der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und abgeschöpft werden kann. Es ist wichtig, den Holzessig eben nur mit Kalk zu neutralisieren und nicht Kalk im Überschusse anzuwenden, weil dann auch schon ein Teil der sauren Teerprodukte in die Teerschicht, welche sich auf der Flüssigkeit ansammelt, übergeht und mit dieser von der Lösung des Kalziumazetats getrennt werden kann. Nachdem dieses geschehen ist, fügt man der Lösung $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Volumprozent an roher Salzsäure zu, mischt beide Flüssigkeiten tüchtig durch und läßt abermals abruhen; es bildet sich dann eine Ausscheidung, welche hauptsächlich aus jenen Stoffen besteht, die im Kreosot vorkommen, man sammelt diese Masse für sich und verarbeitet sie seinerzeit auf Kreosot.

Die klare Lösung des Kalziumazetates wird in flachen Eisenpfannen eingedampft, welche man am zweckmäßigsten durch die von den Holzdestillationsöfen abziehenden Feuergase beheizt. Um diese Pfannen nicht sehr groß anfertigen zu müssen, läßt man nach Maßgabe des Verdampfens von Wasser Lösung zufließen und schöpft die Teerprodukte, welche sich während des Abdampfens in Form von pechartigen Massen abscheiden, sorgfältig ab. Das Eindampfen wird so lange fortgesetzt, bis das spezifische Gewicht der heißen Flüssigkeit = 1·116 oder 15° Bé geworden ist; man hat dann eine kochend heiße, höchst konzentrierte Lösung des Salzes vor sich, welche bei weiterem Eindampfen Krusten des Salzes ausscheidet.

Man hebt diese Salzkrusten von der Flüssigkeit ab und trocknet sie in kleineren Pfannen unter beständigem Umrühren ganz aus. Hat man Maschinenkraft zur Verfügung, so kann

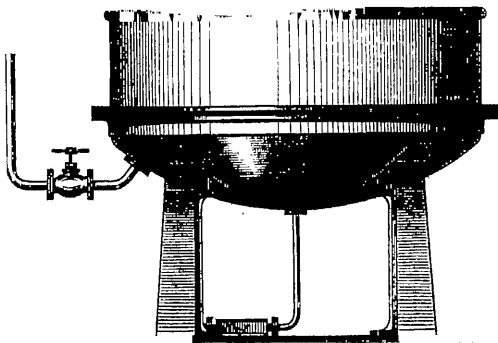
man das Eindampfen und Austrocknen in einem Gefäße vornehmen und benützt in diesem Falle kreisrunde Pfannen, in welchem sich ein Rührwerk ununterbrochen bewegt. Wenn man, wie angegeben, zur Beheizung der Eindampfpfannen die Feuergase benützt, welche von den Retortenöfen abziehen, so ist keine Zersetzung des essigsauren Kalkes durch Überhitzung der Salzmasse zu befürchten, weil man durch einfaches Umstellen eines Schiebers den Feuergasen sofort einen anderen Weg anweisen kann. Das Auftreten des charakteristischen Geruches nach Azeton wäre das Kennzeichen für die Überhitzung der Masse beim Austrocknen, der essigsaure Kalk zerlegt sich nämlich bei einer Temperatur von 230 bis 250° C unter Entwicklung von Azeton und Hinterlassung von kohlensaurem Kalk, doch beginnt dies schon bei etwa 150°.

Es ist am zweckmäßigsten, die Lösung des essigsauren Kalkes nur bis zur Gewinnung einer teigartigen Masse, welche sich mit der Schaufel ausheben läßt, einzudampfen und das gänzliche Austrocknen dieser Masse auf Eisenplatten vorzunehmen, welche die Sohle flacher Gewölbe bilden und durch die von den Retorten abziehenden Feuergase erwärmt werden. Man reguliert in diesem Falle die Temperatur in den Gewölben derart, daß sie 130° C nicht überschreitet, setzt aber das rohe Salz durch mehrere Stunden der Einwirkung dieses Wärmegrades aus, weil durch das langandauernde Erwärmen auf eine geringe Temperatur viel mehr Teerstoffe zerstört und verflüchtigt werden, als durch kurzandauerndes starkes Erhitzen, das überdies noch von der Gefahr der Zersetzung eines Teiles des essigsauren Kalkes begleitet ist.

Bei direkter Feuerung der zur Eindampfung der Kalziumazetatlösung dienenden Pfannen liegt immer die Gefahr einer Überhitzung vor. Auch überziehen sich diese Pfannen bald mit einer Kruste von essigsaurem Kalk, der die Übertragung der Wärme ungemein erschwert. Man wendet daher in größeren, modernen Betrieben in der Regel Pfannen mit Dampfheizung (Abb. 45, Konstruktion der Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz) an, die rund oder rechteckig sind.

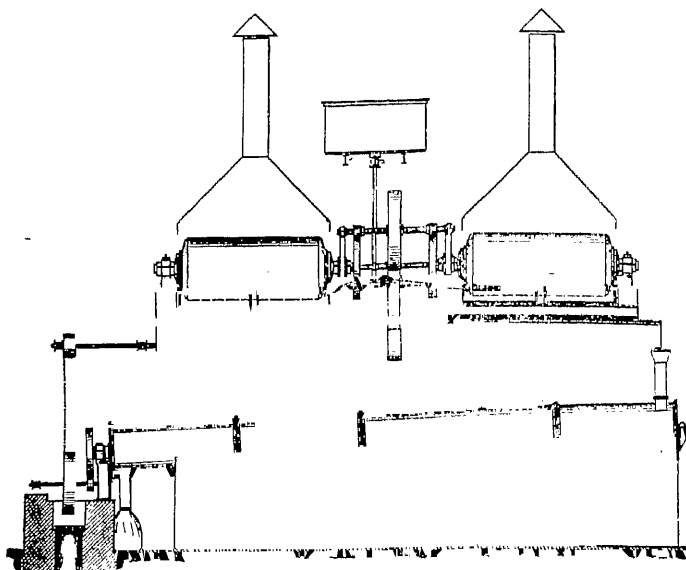
Diese Pfannen besitzen einen doppelten Boden, in den der Heizdampf eingeleitet wird. Kupfer ist hier dem Eisen vorzuziehen, weil sich vom Kupfer das festbrennende Azetat leichter entfernen läßt, auch bleibt der essigsaure Kalk heller.

Diese Pfannen sind aber nur dann zweckmäßig, wenn es sich um das Eindampfen schon konzentrierter Lösungen handelt. Je nach dem zur Entteerung des Holzessigs angewendeten Verfahren erhält man jedoch Kalziumazetatlösungen, deren Gehalt an Trockensubstanz sich zwischen 12 und 25% bewegt. Für verdünntere Lösungen ist es

Abb. 45.

daher besser, sie zunächst in besonderen Verdampfapparaten zu konzentrieren, wobei ebenfalls verminderter Luftdruck angewendet wird und der Brüden aus einem Körper des Verdampfapparates als Heizdampf im nächsten verwendet wird. Ein geschlossener Verdampfapparat dieses Systems (Drei-Körperapparat) ist der Firma F. H. Meyer unter D. R. P. Nr. 193.382 patentiert. In diesen Apparaten wird die Lösung auf 30 bis 35% Trockensubstanz eingeengt und dann den besprochenen offenen Pfannen übergeben.

Um die immerhin umständliche und unangenehme Arbeit des vollständigen Eindampfens und Trocknens des Kalzium-

azetats in den Pfannen zu umgehen, hat M. Klar einen kontinuierlich arbeitenden Apparat (Abb. 46, ausgeführt von F. H. Meyer in Hannover-Hainholz) konstruiert. Er besteht aus einem rotierenden, innen hohlem und im Innenraum mit gespanntem Dampf, Abdampf oder Abgasen geheizten, auf der Außenseite abgedrehten Zylinder aus Eisen,

Abb. 46.

der bei der Rotation in die Kalziumazetatlösung eintaucht. Dabei überzieht sich die Oberfläche der innen mit Dampf geheizten Walze mit einer dünnen Schicht der Azetatlösung, die rasch eintrocknet und mit Hilfe von Schabmessern abgenommen wird. Mit Hilfe dieses Apparates kann aus einer Azetatlösung in einer einzigen, ununterbrochenen Operation ein Graukalk mit 80% hergestellt werden.

Da jedoch das Azetat hier in Form eines feinen, leichten Pulvers erhalten wird, treibt Klar den Trockenprozeß nur so weit, daß ein nicht mehr klebendes und zusammenballendes Azetat erhalten wird. Dieses wird dann auf einem geschlossenen, mit warmer Luft geheizten Band oder in einem Schaufeltrockner fertig getrocknet und gleichzeitig granuliert.

Der so erhaltene rohe essigsaure — Graukalk — bildet eine graue, geruchlose Masse, die etwa zu 80% aus Kalziumazetat besteht und einen Handelsartikel bildet. Er enthält neben essigsaurem Kalk auch noch buttersauren und propionsauren Kalk nebst gewissen empyreumatischen Körpern, und in der aus ihm dargestellten Essigsäure findet sich auch Buttersäure, Propionsäure usw.; diese Essigsäure kann daher direkt nicht für Speisezwecke verwendet werden, ist aber für die meisten technischen Zwecke verwendbar. Ein großer Teil des essigsauren Kalkes wird direkt als solcher in der Zeugdruckerei und Färberei verbraucht oder dient zur Darstellung von Azeton.

Die Darstellung von Natriumazetat oder essigsaurem Natron.

Es kann in völlig reinem Zustande nach mehreren Verfahren gewonnen werden, die aber erst in einem gewissen Stadium der Operationen voneinander abweichen; den Anfang der Arbeit macht immer die Neutralisation des (von Holzgeist befreiten) Holzessigs mit Soda. Am zweckmäßigsten ist es, die Neutralisation des Holzessigs mittels kalzinierter Soda vorzunehmen, weil die kristallisierte Soda infolge ihres Gehaltes an Kristallwasser große Transportspesen verursacht.

Die Neutralisation wird in der Weise durchgeführt, daß man die Soda partienweise in den vom Abdestillieren des Holzgeistes noch heißen Holzessig einträgt, weil sonst durch die Entwicklung großer Mengen von Kohlensäure die Flüssigkeit selbst in sehr geräumigen Gefäßen übersteigen würde. Man fügt so viel Soda zum Holzessig, daß die Flüssigkeit einen sehr geringen Überschuß an kohlen-

saurem Natron enthält, und zwar geschieht dies aus dem Grunde, weil das Natriumazetat aus einer schwach alkalischen Flüssigkeit leichter kristallisiert, als aus einer völlig neutralen.

Nach dem Zufügen der Soda läßt man die Flüssigkeit zum Zwecke der Abscheidung der Teerstoffe einen Tag lang ruhen und dampft sie dann in flachen Pfannen ein. Um ununterbrochen fortarbeiten zu können, verwendet man am besten zwei Pfannen, von denen abwechselnd eine im Gebrauche steht und welche entweder durch die Feuergase von den Retortenöfen, durch die brennbaren Gase, welche sich aus den Retorten entwickeln, oder auch durch freies Feuer beheizt werden können.

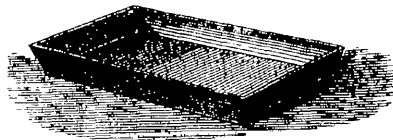
Das Eindampfen wird so lange fortgesetzt, bis das Aräometer, in die heiße Flüssigkeit eingesenkt, das spezifische Gewicht 1·23 (27° Bé) anzeigt, worauf man die Flüssigkeit in die Kristallisiergefäße bringt. In diesen bleibt, nachdem sich die Kristalle von rohem, essigsaurem Natron abgeschieden haben, eine gewisse Menge Flüssigkeit, sogenannte »Mutterlauge«, welche wieder in die Eindampfpfanne zurückgebracht wird.

Die Mutterlauge ist eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von essigsaurem Natron, welcher aber auch die Hauptmasse des in dem ursprünglich angewendeten Holzessig enthaltenen buttersauren und propionsauren Natrons beigemengt ist. Weil diese Mutterlaugen fort und fort in die Pfanne zurückgelangen, häuft sich endlich die Menge des buttersauren und propionsauren Natrons in der Flüssigkeit dermaßen, daß beim Abkühlen der bis zum spezifischen Gewichte von 1·23 eingedampften Flüssigkeit nicht mehr eine körnige Kristallmasse, sondern ein weicher Brei abgeschieden wird. Man muß in diesem Falle die in der Pfanne befindliche Flüssigkeit ganz beseitigen und nach dem unten zu beschreibenden Verfahren weiter behandeln.

Es ist wegen der Reinigung der Rohkristalle von großer Wichtigkeit, die eingedampfte Flüssigkeit sehr rasch abzukühlen, um nur kleine Kristalle zu erhalten, welche wenig

Mutterlauge zurückhalten. Man wendet zu diesem Behufe Kristallisiergefäße aus Blech an, und gibt ihnen, um das Entleeren zu erleichtern, schwach nach außen geneigte Seitenwände (Abb. 47). Sobald der Inhalt der Kristallisiergefäße auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, bildet er einen dunkelfarbigen Kristallbrei, der die Gesamtmenge der Mutterlauge in sich schließt.

Um die Kristalle von der Mutterlauge so vollständig als möglich zu trennen, kann man zwei Wege einschlagen: das Abtropfen und Auswaschen oder das Zentrifugieren. Nach dem ersten Verfahren stellt man die Kristallisiergefäße schief, ein großer Teil der Mutterlauge fließt hierdurch ab und wird wieder nach der Eindampfpfanne zurückgegossen; die Kristallmasse wird in einen Bottich gebracht, in dem ein sogenannter falscher Boden liegt, unter welchem sich ein Abzugsrohr befindet. Wenn der Bottich ganz mit der Kristallmasse gefüllt ist, gießt man Wasser auf; das Wasser löst eine gewisse Menge von Natriumazerat und diese nach unten sinkende Lösung verdrängt die Mutterlauge, worauf ein ziemlich hellbraun gefärbtes Salz zurückbleibt.

Abb. 47.

Weil aber die Durchführung dieses Verfahrens eine geraume Zeit in Anspruch nimmt und das Salz im nassen Zustande hinterbleibt, ist es weit mehr zu empfehlen, das Rohsalz durch Ausschleudern in einer Zentrifuge von der Mutterlauge zu befreien, was sehr vollständig geschehen kann, und dann hinterbleibt das Salz als völlig trockene Masse. Diese ergibt bei der Destillation mit Schwefelsäure eine allerdings noch empyreumatische Säure, welche jedoch für viele Fabrikszwecke unmittelbar anwendbar ist.

Will man reines Natriumazetat darstellen, so muß man sich der Knochenkohle bedienen, um die färbenden und

riechenden Stoffe zu beseitigen. Zu diesem Behufe wird in kochendes Wasser so lange Rohsalz eingetragen, bis man eine Lösung von 15° Bé erhält, und diese wird noch in kochendem Zustande durch Knochenkohle filtriert; welche in einem heizbaren Filter liegt. Das Filter (Abb. 48) besteht aus einem 3 bis 4 *m* hohen Eisenzylinder C, der von einem etwas größeren Eisenzylinder C_1 umschlossen ist; der innere Zylinder ist mit gekörntem Spodium gefüllt, in dem Raume zwischen beiden Zylindern zirkuliert Dampf. Um ein Filter nicht in zu kurzer Zeit mit frischem Spodium beschicken zu müssen, stellt man vier bis sechs solcher Filter zu einer Batterie zusammen, entleert das erste Filter, wenn es einmal ganz unwirksam geworden ist und schaltet es, mit frischem Spodium beschickt, als letztes in die Batterie ein. Die Filtration der heißen Lösung darf nur so schnell vor sich gehen, daß aus dem letzten Filter eine fast ganz farblose Flüssigkeit abläuft, welche bei rascher Abkühlung kleine farblose Kristalle absetzt, die, nachdem sie durch die Zentrifuge von der Mutterlauge befreit und getrocknet sind, im Handel als reines Natriumazetat angesehen werden.

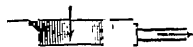
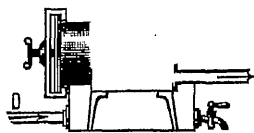



Abb. 48.

Aber auch dem auf diese Weise gereinigten Salze haften gewisse, wenn auch nur sehr geringe Mengen von buttersaurem und propionsaurem Natron an, auch finden sich in der aus diesem Salze dargestellten Essigsäure die entsprechenden Mengen von Butter- und Propionsäure vor. Der Geruch der Buttersäure ist aber so durchdringend, daß die Gegenwart dieser Säure in der Essigsäure durch ein geübtes Geruchsorgan sofort herausgefunden wird; reibt man solche

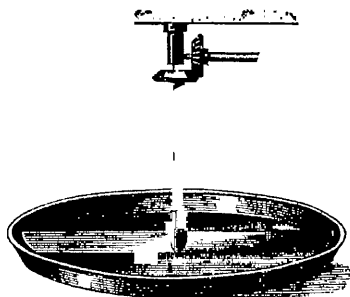
unreine Essigsäure auf der Handfläche, so macht sich, nachdem die leichter flüchtige Essigsäure verdampft ist, der unangenehme Geruch der Buttersäure sehr bemerklich.

Will man daher völlig reine Essigsäure, wie sie für Speisezwecke gefordert wird, aus essigsaurem Natron erhalten, so muß ein anderes Verfahren eingeschlagen werden, welches zwar etwas umständlicher ist als das eben beschriebene, aber sicher zum Ziele führt. Es gründet sich auf den Umstand, daß sich das Natriumazetat bis nahe zur Temperatur von 400° C erhitzen läßt, ohne sich zu zersetzen, während schon ziemlich weit unter diesem Wärmegrad sowohl das buttersaure als das propionsaure Natron zersetzt wird und sich die Teerstoffe verflüchtigen.

Abb. 49.

Man verwendet in diesem Falle das durch Waschen oder Zentrifugieren gereinigte Salz von der ersten Kristallisation und schmilzt es in einem gußeisernen Kessel von etwa 1·50 *m* Durchmesser und 20 *cm* Höhe, Abb. 49, in dem sich ein Rührwerk befindet, welches zwei gekrümmte Schaufeln trägt. Das Salz schmilzt anfangs sehr rasch in seinem Kristallwasser und gibt dieses unter starkem Schäumen ab, so daß schließlich eine bröckelige gelbbraune Masse zurückbleibt, welche fortwährend Teerdämpfe ausstoßt. Man erhält das Feuer unter dem Kessel durch etwa eine Stunde gleichmäßig und verstärkt es erst dann, wenn von der Masse keine Dämpfe mehr aufsteigen, so weit, daß sie schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit flachen Schaufeln aus dem Kessel gehoben und auf Bleche gegossen, auf welchen sie zu einem kleinblasigen grauweißen Kuchen erstarrt.

Hat man die eben beschriebene Arbeit richtig ausgeführt, so enthält die erstarrte Schmelze nur mehr Natrium-

azetat, Kohle und so wenig Teerstoffe, daß sie, in Wasser gebracht, eine sehr hellgelb gefärbte Lösung ergibt; wurde die Hitze zu sehr gesteigert, so zersetzt sich auch ein Teil des Natriumazetates unter Entwicklung von Azeton und unter Hinterlassung von Soda; bisweilen entflammt sich auch die ganze Masse und man muß dann den Brand durch Aufwerfen von Rohkristallen löschen.

Die geschmolzene Masse wird in kochendem Wasser gelöst und die kochend heiße Lösung, welche durch die in ihr schwebenden Kohlenteilchen dunkel gefärbt ist, durch ein mit Sand gefülltes und mit Dampf beheiztes Filter filtriert und rasch abgekühlt, damit man kleine Kristalle erhält, welche nach der Behandlung in der Zentrifuge ganz farblos sein müssen. Da es fast unmöglich ist, jede Partie der schmelzenden Masse genau so lang zu erhitzen, bis alle färbenden Stoffe zerstört sind (Überhitzung bewirkt, wie erwähnt, auch Zersetzung des Natriumazetates), so erhält man bisweilen Lösungen, welche gelb gefärbt und gelbe Kristalle liefern; man kann aber auch in diesem Falle leicht ganz farblose Kristalle erhalten, wenn man die gelben Kristalle nochmals in kochendem Wasser löst und die Lösung durch ein Spodiumfilter fließen läßt.

Das so erhaltene Natriumazetat erscheint in Form von farblosen Kristallen, deren Zusammensetzung $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ ist, und welche an der Luft verwittern. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa in der dreifachen Gewichtsmenge Wassers; mit zunehmender Wärme steigert sich aber die Löslichkeit ungemein und die bei 124° C kochende gesättigte Lösung enthält auf 100 Teile Wasser 208 Teile des Salzes. Beim Erwärmen schmilzt das Salz bei 78° C, gibt sein Kristallwasser ab, erstarrt dann und schmilzt erst wieder bei 319° C und kann in geschmolzenem Zustande auf 380 bis 400° C erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Über diese Temperatur erhitzt, entwickelt das Salz Azeton, entzündet sich leicht an der Luft und hinterläßt schließlich einen Rückstand, welcher aus kohlensaurem Natron und Kohle besteht.

Die Mutterlaugen, welche sich, nachdem eine Pfanne durch eine gewisse Zeit im Gange war, in ihr anhäufen und schließlich nicht mehr kristallisieren, werden so stark eingedampft, daß sie die Konsistenz von Sirup erlangen und in Kufen aufbewahrt; nach einigen Wochen werden sie von dem ausgeschiedenen Rohsalze getrennt und weiter verarbeitet. Dies geschieht in der Mehrzahl der Fabriken dadurch, daß man die Lauge zur Trockene eindampft und den Rückstand glüht, wobei mit Kohle gemengte kalzinierte Soda hinterbleibt, die man wieder zum Neutralisieren von Holzessig anwendet.

Man kann auch 100 Teile der stark eingedickten Mutterlauge mit 20 Gewichtsteilen starkem Alkohol mischen und allmählich 70 Gewichtsteile Schwefelsäure zufügen; es scheidet sich dann an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwarze ölige Schicht ab, welche aus rohem Essig-, Butter- und Propionäther nebst geringen Mengen von Ameisensäure-, Valerian- und Kapronsäureäther besteht, und aus diesem Rohprodukte lassen sich sämtliche genannten Säuren im reinen Zustande darstellen.

Die Reinigung des Natriumazetates durch Filtration über Knochenkohle wird heute nur mehr selten angewendet, weil das Schmelzverfahren einfacher zu handhaben ist und bessere Resultate liefert.

Essigsaures Natron läßt sich auch aus essigsaurem Kalk durch Umsetzung mit einem löslichen Natriumsalze, dessen Säure mit dem Kalk eine unlösliche Verbindung bildet, herstellen. Mischt man z. B. eine Lösung von essigsaurem Kalk mit einer solchen von Glaubersalz, d. i. schwefelsaures Natron, so entsteht unlöslicher schwefelsaurer Kalk und essigsaures Natron bleibt in Lösung. Der schwefelsaure Kalk (Gips) ist jedoch nicht ganz unlöslich, weit besser ist es daher, die Umsetzung unter Verwendung von kohlensaurem Natron durchzuführen, wobei schwerer löslicher kohlensaurer Kalk entsteht.

Darstellung von Essigsäure aus den Azetaten.

Zur Darstellung von Essigsäure im freien Zustande wird das Kalziumazetat durch eine Säure zerlegt und die Essigsäure durch Destillation abgeschieden. Früher wurde allgemein Salzsäure angewendet, die den Vorteil besitzt, mit dem Kalk ein leicht in Wasser lösliches Salz, Chlorkalzium, zu bilden, das bei der Destillation weniger Schwierigkeit bereitete als der schwefelsaure Kalk (Gips), der bei der Zerlegung des Azetates mit Schwefelsäure entsteht. Gegenwärtig wird jedoch fast ausschließlich nach dem Schwefelsäureverfahren gearbeitet, weil es einerseits gelungen ist, die hierzu nötigen Apparate entsprechend zu verbessern und weil im Graukalk mit 80 bis 82% Azetat ein viel besseres und reineres Rohmaterial zur Verfügung steht. Die weitere Verarbeitung der Essigsäure geschieht dann in Kolonnenapparaten, die es ermöglichen, aus der Rohsäure sofort hochprozentige, völlig reine Essigsäure und auch Eisessig darzustellen.

Das Salzsäureverfahren.

Die Zerlegung des essigsauren Kalkes kann sowohl durch wässerige, wie durch gasförmige Salzsäure geschehen. Wie erwähnt, besitzt das Salzsäureverfahren heute fast nur mehr geschichtliche Bedeutung, weil es überall dort, wo guter, hochprozentiger Graukalk zur Verfügung steht, vom Schwefelsäureverfahren abgelöst wurde. Dagegen ist es noch dort in Verwendung, wo Braunkalk mit zirka 67% Azetat verarbeitet werden soll. Dieses weit unreinere Produkt eignet sich deshalb nicht zur Zerlegung durch Schwefelsäure, weil die in reichlicher Menge vorhandenen harzartigen und teerigen Stoffe reduzierend auf die Schwefelsäure einwirken.

Man bringt das zu verarbeitende Quantum von essigsaurem Kalk in einen Bottich, übergießt es mit der erforderlichen Menge von Salzsäure, rührt tüchtig um und läßt die Masse während 24 Stunden stehen; sie verflüssigt sich während dieser Zeit und scheidet an ihrer Oberfläche Teer-

stoffe aus, welche sorgfältig abgeschöpft werden müssen, ehe man den Inhalt des Bottichs in eine Destillierblase bringt.

Die zur Zersetzung des Kalksalzes erforderliche Menge von Salzsäure ließe sich sehr leicht genau bestimmen, wenn man den Gehalt des Salzes an Verbindungen, welche durch Salzsäure zersetzt werden, genau kennen würde; da aber dies nur geschehen könnte, wenn man eine Probe des essigsauren Kalkes vollständig analysiert, nimmt man in der Praxis von dieser umständlichen Arbeit meist Umgang und sucht die erforderliche Menge von Salzsäure dadurch zu ermitteln, daß man einen Teil des essigsauren Kalkes fein pulvert und je 100 *g* des Pulvers mit 90 oder 95 *g* Salzsäure in kleinen Destillierapparaten aus Glas verarbeitet. Das Destillat wird durch Zusatz einer Silbernitratlösung auf die Gegenwart von Salzsäure geprüft; wenn die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu opalisieren anfängt oder sich in derselben gar ein käsiger Niederschlag bildet, so ist Salzsäure zugegen.

Der Gehalt einer Essigsäure an Salzsäure macht das Produkt für viele Zwecke unverwendbar; man tut daher gut, einen kleinen Überschuß von essigsaurem Kalk anzuwenden und erhält dann bei vorsichtiger Arbeit (nicht zu rasche mit Spritzen der Masse verbundene Destillation) eine Essigsäure, welche nur Spuren von Salzsäure enthält und leicht durch eine Rektifikation über etwas essigsaurem Kalk auch von dieser befreit werden kann. Bei Anwendung einer rohen Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·16 erhält man aus dem essigsauren Kalke eine Säure, welche zwischen 47 und 50% Essigsäurehydrat enthält, eine gelbliche Färbung und schwachen empyreumatischen Geruch und Geschmack besitzt.

Die Destillation wird in einer kupfernen Blase vorgenommen, welche gegen die direkte Einwirkung des Feuers durch eine eiserne Schale geschützt ist. Das Kühlrohr kann aus Blei angefertigt werden und soll unten einen **U**-förmigen Ansatz haben, welcher sich bei Beginn der Destillation

sogleich mit Essigsäure füllt und den Zutritt der Luft in das Kühlrohr abhält. Wenn man das Kühlrohr nach jedesmaliger Destillation mit Wasser auswäscht, so wird es durch die Essigsäure nicht angegriffen und in der Flüssigkeit läßt sich kein Blei nachweisen, oder doch nur in so geringen Spuren, daß die Gegenwart der Bleimenge, welche auf diese Weise in die Essigsäure gelangt, in einem Produkte, welches für technische Zwecke bestimmt ist, bedeutungslos erscheint.

Nimmt man die Rektifikation der Essigsäure anstatt über Kalziumazetat über doppeltchromsaurem Kali (Kaliumbichromat) vor, so erhält man zwar eine Säure, welche keine Salzsäure enthält, farb- und geruchlos ist, aber noch ganz merklich den brenzlichen Geschmack zeigt. Da nun das Kaliumbichromat, von welchem man auf 100 *kg* Säure 1 bis 1½ *kg* anwenden muß, ein ziemlich kostspieliger Körper ist, so empfiehlt sich die Anwendung dieses Verfahrens bei der Darstellung von Essigsäure aus Kalziumazetat nicht, weil diese Essigsäure ihres brenzlichen Geschmackes wegen doch nicht für Speisezwecke verwendet werden könnte.

Wie erwähnt, kann die Zerlegung des Azetates auch durch gasförmige Salzsäure geschehen, was den Vorteil besitzt, daß man gleich konzentrierte Essigsäure erhält. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man den genügend fein gepulverten essigsauren Kalk in stehende, von außen heizbare Retorten bringt, durch die man gasförmige Salzsäure, die zweckmäßig vorher erhitzt wurde, durchleitet und die entweichenden Dämpfe von Essigsäure kondensiert. Es läßt sich jedoch bei diesem Verfahren nicht vermeiden, daß man eine stark mit Salzsäure verunreinigte Rohessigsäure erhält, besonders gegen Schluß der Operation, wenn schon der größte Teil des essigsauren Kalkes zerlegt ist.

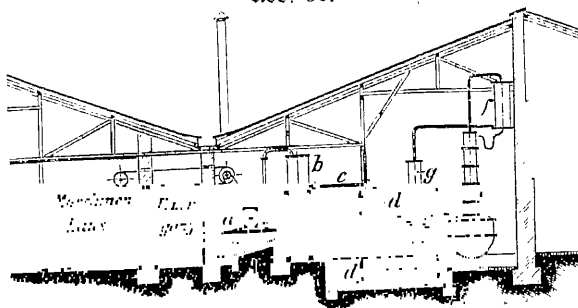
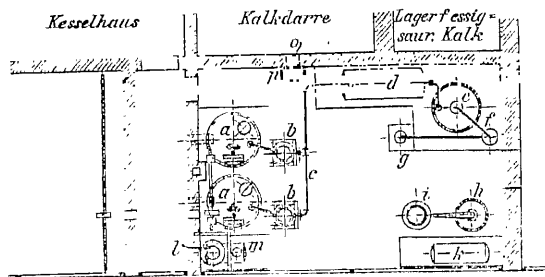
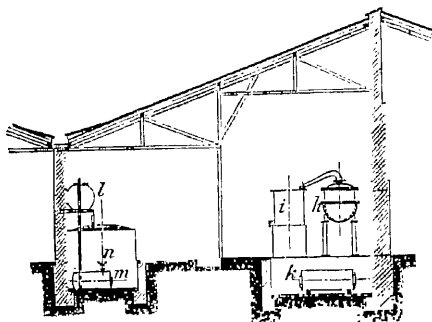
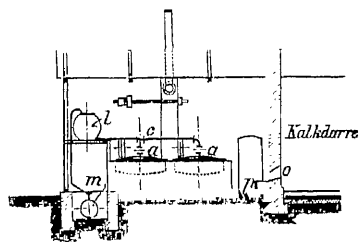
Das Schwefelsäureverfahren.

Gegenwärtig wird, wie erwähnt, fast ausschließlich die Zerlegung des essigsauren Kalkes mit Schwefelsäure besorgt. Wesentlich ist, daß sich hier bei der Zersetzung unlöslicher,

schwefelsaurer Kalk ausscheidet, der eine zähe, breiige Masse bildet und schließlich fest wird. Zum Zweck der vollständigen Zersetzung muß die Reaktionsmasse tüchtig durchgeschüttelt werden, eine Arbeit, die einen ziemlichen Kraftaufwand erfordert. Der Gips ist ein schlechter Wärmeleiter, und wenn auch die Reaktion selbst unter Freiwerden von Wärme verläuft, wobei schon ein Teil der Essigsäure verdampft, so bereitet es doch immerhin Schwierigkeiten, die letzten, vom Gips hartnäckig festgehaltenen Essigsäurereste zu gewinnen. Man kann allerdings durch Anwendung höherer Temperaturen, wie sie bei direkter Feuerung erzielbar sind, die Masse soweit erhitzen, daß schließlich alle Essigsäure übergeht, doch tritt dann auch schon starke Reduktion von Schwefelsäure ein. Deshalb arbeiten die neueren Verfahren unter Verwendung von Vakuum und Dampf als Heizmaterial, wodurch weit bessere Ausbeuten und eine reinere Säure erzielt werden.

Wir lassen nun zunächst die Beschreibung einer älteren Anlage, die für das Schwefelsäureverfahren eingerichtet ist, nach Bühler (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1900) folgen (Abb. 50, a bis d).

Von der Kalkdarre aus wird der geröstete essigsaure Kalk direkt durch einen Einwurftrichter o in den Vorratsbehälter p geworfen, der zugleich als Meßgefäß für eine Charge dient. Die Zersetzung erfolgt in gußeisernen, mit Rührwerk versehenen, flachen Pfannen a, welche mit Mannloch im Deckel und Abzugsrohr, Sicherheitsstutzen und Einlauf für Säure versehen sind. Aus einem Behälter l läßt man konzentrierte Schwefelsäure durch die Bleirohrleitung c einfließen. Auf 100 Teile essigsauren Kalk rechnet man gewöhnlich 60 Teile Schwefelsäure. Anfangs geht die Zersetzung von selbst vonstatten und etwa $^1/_6$ der vorhandenen Essigsäure destilliert über. Sodann ist gelindes Erwärmen nötig. Das Rührwerk muß beständig gehen. Die Essigsäuredämpfe steigen aus a in einen Tonkühler d und fließen durch e in einen Vorratsbehälter d aus Ton; alle sonstigen Materialien werden in kurzer Zeit zerstört.

Abb. 50.

a

b

c

d

Die rohe Säure enthält noch Verunreinigungen, wie schweflige Säure, Spuren von Schwefelwasserstoff usw., welche die Schwefelsäure durch ihre teilweise Zersetzung mit der Kohle des Teeres der Rohsäure geliefert hat; sie enthält außerdem noch harz- und teerartige Substanzen und färbende Bestandteile, welche durch Rektifikation über chromsaures Kali entfernt werden.

Zu dem Zweck läßt man aus dem Behälter d in die Blase Säure einfließen, setzt Wasser zu und rektifiziert. Die heute verwendeten Apparate liefern ohne weiteres ein Produkt von 99% und höher. e ist die Kolonne, f der Röhrenkühler mit Rücklauf und g ein Zargenkühler für die Säure. Für die Herstellung von Speiseessig rektifiziert man die Säure auf dem Blasenapparat h unter Zusatz von chromsaurem Kali nochmals und erhält aus dem Tonkühler i ein völlig klares Produkt ohne störenden Geruch. Die Blase h kann aus emailliertem Gußeisen bestehen und ist mit einem Heizmantel versehen. Die Bewegung der Flüssigkeiten erfolgt mittels Druckluft und der Montjus m, d_1 und k.

Die Herstellung des Eisessigs erfolgt durch Zersetzen des Natronsalzes mittels Schwefelsäure. Durch schwefelsaures Natron (rohes Glaubersalz) wird die essigsaure Kalklösung beim Eintragen des ersteren in eine solche von essigsaurem Natron verwandelt und die Sättigung ist erreicht, wenn eine klar filtrierte Probe auf ferneren Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von schwefelsauren Kalk mehr gibt.

Die Lösung wird vom Bodensatz abgezogen und dieser bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Die Konzentration erfolgt in direkt beheizten Kesseln bis zum spezifischen Gewicht von 1·3. Das hierbei auskristallisierende, überschüssige, schwefelsaure Natron gibt man in gelochte Körbe, aus denen die Mutterlauge wieder den Kesseln zufließt. Sodann läßt man 8 bis 10 Stunden absetzen und klären und zieht ab. Der Bodensatz besteht aus unlöslich gewordenen Beimengungen der Rohmaterialien, Teer und sonstigen Bestandteilen. Auf Kühlschiffen oder im Kristallisierkasten setzt sich in drei bis

fünf Tagen der größte Teil des essigsauren Natrons ab und wird als Rotsalz häufig direkt verkauft. Die Mutterlauge wird abgezogen, wieder konzentriert, kristallisiert und so fort bis zur Erschöpfung; dann dampft man den Rest ein und erhitzt bis zur Rotglut, um kohlensaures Natron zu gewinnen, oder erhitzt bis zur Schmelze, um den Teer zu entfernen. Das hierbei abfallende essigsaure Natron trennt man durch Lösen in Wasser von der Kohle. Die teerartigen Beimengungen, Teeröle der verschiedensten Art, haften an allen Destillationsprodukten mit großer Hartnäckigkeit. Auch die zuerst erhaltenen Kristalle sind nie rein. Durch Wiederauflösen, Konzentrieren und Kristallisieren reinigt man sie. Dann werden die Kristalle in einem eisernen Kessel im Kristallwasser geschmolzen, dieses verdampft und geheizt, bis die zweite Schmelzung erreicht ist. Jetzt ist das Salz wasserfrei und Vorsicht sehr geboten, damit es nicht anbrennt. Es wird dann durch konzentrierte Schwefelsäure in Glasretorten im Sandbad zersetzt. Auf 92 Teile Salz werden 98 Teile Säure genommen. Aus dem Destillat scheidet sich der Eisessig bei Abkühlung in Kristallform aus.

Heute wird allgemein das Vakuumverfahren angewendet, das gleich eine hochkonzentrierte Rohessigsäure liefert. Die hierzu verwendeten Apparate, die von der Firma J. H. Meyer in Hannover-Hainholz gebaut werden, bestehen aus gußeisernen Kesseln, die je nach der Größe der Anlage 200 bis 1500 *kg* essigsauren Kalk zu fassen vermögen. Der Kessel ist mit einem Rührwerke ausgestattet, die Charge wird durch ein im Deckel befindliches Mannloch eingefüllt; die Entleerung geschieht meist durch eine im Boden vorgesehene Öffnung, durch welche das Rührwerk den Gips herauszuschieben vermag.

Wenn der Graukalk gleichmäßig im Kessel verteilt ist, läßt man die berechnete Menge Schwefelsäure zufließen. Nun beginnt die Zersetzung, wobei so viel Wärme frei wird, daß schon ohne Anwendung des Vakuums ein großer Teil der Essigsäure überdestilliert. Läßt dann die Destillation nach, so wird Vakuum gegeben und die Destillation unter gleich-

zeitiger Heizung des Kesselbodens mit Dampf zu Ende geführt. Unter normalen Bedingungen erhält man aus 100 *kg* Azetat und 60 *kg* 92%iger Schwefelsäure rund 75 *kg* Rohessigsäure mit 80% Essigsäure, die auch noch geringe Mengen (0·005 bis 0·05%) schwefelige Säure enthält.

Zur weiteren Reinigung unterwirft man die Rohessigsäure entweder — wenn es sich nur um die Herstellung einer für technische Zwecke bestimmten Säure handelt — nochmals der Destillation in einfacheren, kupfernen, meist mit einer innen versilberten Kühlschlange, versehenen Destillierapparaten, oder man zerlegt sie — zur Darstellung ganz reiner, hochprozentiger Säure und für Speisezwecke geeigneter Essigessenz — in Kolonnenapparaten.

Um schließlich aus jener Fraktion, die 96 bis 98·5% Essigsäure enthält, chemisch reinen Essig (99 bis 100%) darzustellen, wird das Destillat noch mit Kaliumpermanganat behandelt, um die darin noch vorhandenen verunreinigenden Beimengungen zu oxydieren und dann aus dem »Feinsäureapparat« destilliert. Dieser Apparat besitzt eine aus Kupfer verfertigte Blase, jedoch einen Helm und ein Kühlrohr aus Silber, um die Verunreinigung durch Kupferazetat zu verhüten. Zumeist wird nur der Vor- und Nachlauf beseitigt, der Mittellauf ist ganz reine Essigsäure.

Höchst konzentrierte Essigsäure, Essigsäurehydrat, Eisessig oder Acidum aceticum glaciale kann man auch auf andere Weise erhalten: Man destilliere frisch entwässertes Natriumazetat mit konzentrierter Schwefelsäure, oder man entzieht einer schon hochprozentigen Essigsäure das Wasser, indem man sie über geschmolzenem Chlorkalzium rektifiziert.

Im ersten Falle verwendet man auf 100 Gewichtsteile wasserfreien Natriumazetates $91^2/_3$ Gewichtsteile Schwefelsäure und gießt die Schwefelsäure langsam auf das Salz, damit nicht ein Teil der sich heftig entwickelnden Essigsäuredämpfe unverdichtet entweicht; erst nach dem Eintragen der Gesamtmenge von Schwefelsäure wird erhitzt und werden die ersten vier Fünftel des Destillates für sich

aufgefangen, da der letzte Anteil desselben empyreumatisch riecht, indes die ersteren Partien nur schwefelige Säure enthalten, welche durch Rektifikation der Säure über doppeltchromsaurem Kali beseitigt wird.

Nach dem zweiten Verfahren kann man schon aus 50%iger Essigsäure dadurch Eisessig herstellen, daß man sie mit geschmolzenem (wasserfreiem) Chlorkalzium destilliert; man gewinnt hierdurch einen Eisessig, welcher bedeutende Mengen von Salzsäure enthält, und er muß von ihr durch Rektifikation über wasserfreiem Natriumazetat befreit werden, wobei wieder der silberne Helm und die silberne Kühlschlange angewendet werden müssen und die Vorsicht zu gebrauchen ist, die Schlange nicht zu stark abzukühlen, weil sonst die Essigsäure darin kristallisieren könnte.

Das nach der Rektifikation hinterbleibende wasserhaltige Chlorkalzium wird durch Erhitzen in flachen Gefäßen entwässert und dann so stark erhitzt, daß es wieder in den glühenden Fluß kommt; dies ist erforderlich, um alle vorhandene organische Substanz zu zerstören. Man verlegt am zweckmäßigsten die Darstellung des Eisessigs in die kühle Jahreszeit und sammelt das aus dem Kühler ablaufende Destillat in Töpfen aus Steinzeug, welche bedeckt und der Einwirkung der niederen Temperatur ausgesetzt werden. Der größte Teil der Flüssigkeit erstarrt hierbei zu einer kristallinischen Masse; die Töpfe werden dann umgelegt, damit der flüssig gebliebene Anteil abläuft, und man fügt diesen bei einer nächsten Rektifikation über Chlorkalzium zu. Durch Einstellen der Töpfe in einen geheizten Raum bringt man die wasserfreie Essigsäure zum Schmelzen und füllt sie dann sogleich in Flaschen. Nur auf diese Weise ist es möglich, Eisessig zu erhalten, welcher der im Handel üblichen Probe standhält.

Diese Probe besteht darin, daß man die Essigsäure mit Zitronenöl zusammenbringt; wasserfreies Essigsäurehydrat löst Zitronenöl in jedem Verhältnisse auf, aber schon die Gegenwart einer sehr geringen Wassermenge vermindert die Löslichkeit in hohem Grade. Die zweite Handelsprobe be-

eht darin, daß man die Essigsäure (sowohl den Eisessig ls auch die verdünnte Säure) mit einer Lösung von Kaumpermanganat (übermangansaures Kali) so lange versetzt, is sie himbeerrot erscheint; reine Säure bleibt dauernd ot gefärbt; empyreumatische Stoffe in der Säure bewirken as rasche Verschwinden der Färbung.

Es sei hier noch bemerkt, daß auch eine Säure, welche rei von empyreumatischen Stoffen ist, auf die Lösung des kaliumpermanganates entfärbend wirkt, wenn in ihr schwefelige Säure enthalten ist. Es ist daher notwendig, die Säure or der Ausführung der Probe auf empyreumatische Stoffe uf schwefelige Säure zu prüfen, und dies geschieht daurch, daß man die Säure mit Kaliumpermanganat veretzt, bis zur Entfärbung stehen läßt und dann Chlorbariumlösung zufügt; wenn schwefelige Säure vorhanden war, so st diese jetzt in Schwefelsäure übergegangen, es entsteht urch Chlorbarium eine Trübung der Flüssigkeit und nach ängerer Ruhe scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Essigsäure von dieser Beschaffenheit müßte nochmals rektifiziert werden.

IX.

Die Darstellung von reinem Holzgeist oder Methylalkohol, von Azeton und die Verarbeitung des Holzteeres.

A. Darstellung von Holzgeist.

Die weitere Verarbeitung der rohen Holzgeistlösungen, die je nach dem Verfahren, nach welchem sie gewonnen wurden, 9 bis 10% Holzgeist enthalten, geschieht durch wiederholte Destillation, beziehungsweise Rektifikation unter Zusatz von Kalk, um die vorhandene Essigsäure zu binden

und das Methylazetat zu verseifen. Man erzeugt auf diese Weise »Holzgeist«, d. i. ein Gemenge, das neben Methylalkohol auch andere Verbindungen, wie Aldehyd, Essigsäure-Methylester, Azeton und ähnliche Verbindungen, Amine, höhere Alkohole usw. enthält. Im Handel unterscheidet man zumeist die folgenden Sorten:

Rohholzgeist. Er enthält neben den eben genannten Bestandteilen 75% Methylalkohol, ist wasserhell bis dunkelbraun und kann mit Wasser in jedem Verhältnisse gemischt werden, ohne sich zu trüben.

Denaturierungsholzgeist. Diese Sorte, durch weitere Raffination aus der vorhergehenden erzeugt, enthält 95% Methylalkohol, doch sind die höheren Alkohole und das Azeton entfernt. Aldehyd, Methylazetat usw. sind jedoch noch vorhanden.

Reiner Holzgeist enthält 98 bis 99·5 Holzgeistbestandteile, unter denen jedoch der Methylalkohol überwiegt, so daß sie fast rein sind. Auch Azeton ist in solchem reinen Holzgeist nur mehr in ganz geringen Mengen — 0·01 bis 0·5% — vorhanden. Er entfärbt Bromlösung nicht und färbt sich auch durch Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure nur mehr wenig gelb.

Um aus dem Rohholzgeist Denaturierungsholzgeist darzustellen, wird er mit Wasser auf einen Gehalt von 30 bis 40% verdünnt, pro Kubikmeter mit 20 bis 30 *l* Kalkmilch versetzt und wieder aus einer eisernen oder kupfernen Blase mit Kolonne, Kondensator und Kühler und einem aus Kupfer verfertigten Rektifizierapparate destilliert, wobei man folgende Fraktionen erhält:

1. Azetonhaltige Vorläufe von 60 bis 80% Azeton.
2. Azetonhaltige, hochprozentige Mittelläufe, mit Wasser blank mischbar von 7 bis 10% Azeton.
3. Hochprozentiger Mittellauf, mit Wasser nicht blank mischbar.
4. Allylalkoholartige Nachläufe unter 90%.
5. Ölhaltige Nachläufe.

Wird die erste dieser Fraktionen mit Wasser — 100 *l* Wasser auf 200 *kg* Destillat — verdünnt und mit etwas mehr Schwefelsäure angesäuert als zur Bindung der Basen nötig ist, neuerdings aus einer innen verbleiten Eisen- oder Kupferblase destilliert, so erhält man ein Produkt, das zu Denaturierungszwecken verwendet werden kann. Man benützt dazu alle Fraktionen, die sich mit Wasser mischen lassen, ohne sich zu trüben und die so azetonreich sind, daß das Gemenge schließlich mindestens 30% Azeton und ein spezifisches Gewicht von 90° Tralles besitzt.

Zur Aufarbeitung der Fraktion 2 wird ihr ebenfalls Wasser im Verhältnis 1 : 2 zugesetzt und dann 1 bis 3% Natronlauge zugegeben. Der Zusatz von Natronlauge hat den Zweck, die phenolartigen Körper zu binden, die Ester zu verseifen und die Aldehyde zu verharzen. Bei der Rektifikation werden jene Fraktionen, die weniger als 0·1% Azeton besitzen, für sich aufgefangen und als »Reinmethyl« bezeichnet.

Die dritte Fraktion wird ebenso behandelt, nur wird an Stelle von Natronlauge Schwefelsäure zugegeben. Um auch die vierte Fraktion, die allylhaltigen Nachläufe aufzuarbeiten, wird sie mit Wasser soweit verdünnt, daß sich die gelösten Öle ausscheiden. Diese werden abgesondert und der Rückstand nach Schwefelsäurezusatz abermals rektifiziert, wobei man Produkte erhält, die zum Teil auch als Denaturierungsholzgeist dienen können.

B. Die Darstellung von Azeton.

Das Azeton wird gegenwärtig namentlich für die Zwecke der Fabrikation von rauchschwachem Schießpulver und in der Zelluloidindustrie vielfach verwendet, man stellt es durch Erhitzen von essigsaurem Kalk in Retorten dar, welche mit einem Kühlapparate verbunden sind. Man muß zu diesem Behufe reinen essigsauren Kalk in ganz trockenem Zustande fein gepulvert in die Retorten bringen und langsam so lange erhitzen, bis aus dem Kühler

keine Flüssigkeit mehr abläuft. Der Rückstand in den Retorten, welcher aus kohlensaurem Kalk besteht, wird wieder zur Darstellung von essigsaurem Kalk verwendet.

Da das Azeton eine Flüssigkeit von sehr niederem Siedepunkte (56° C) ist, so muß man für sehr ausgiebige Kühlung sorgen und wendet zweckmäßig Eiswasser zur Speisung des Kühlers an.

Die Zersetzung des essigsauren Kalkes in Azeton und kohlensauren Kalk verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$(CH_3 . COO)_2 Ca = Ca . CO_3 + 2 CH_3 . CO . CH_3$$

Diese Zersetzung beginnt zwar schon in geringem Grade bei Temperaturen über 150°, vollständig verläuft sie jedoch erst bei 400°, daher ist zur Azetongewinnung die Anwendung gleichmäßiger und sehr hoher Temperaturen unerläßlich. Die theoretische Ausbeute aus 100 *kg* essigsaurem Kalk (Graukalk) mit 80 bis 82% Gehalt beträgt rund 30 *kg*. Da jedoch der Graukalk neben essigsaurem Kalk auch noch andere Verbindungen, z. B. propionsauren und buttersauren Kalk enthält, so ist die Ausbeute wesentlich geringer und sie kann mit rund 20 *kg* Azeton (Dimethylketon) angenommen werden. Die erwähnten Homologen zerfallen allerdings auch in gleicher Weise wie der essigsaure Kalk, doch bilden sich dann höhere Ketone, die bei der Reinigung des Rohazetons die sogenannten Azetonöle liefern.

Zur Zersetzung des essigsauren Kalkes bedient man sich zumeist flacher, mit direkter Feuerung versehener Retorten, in denen sich ein Rührwerk bewegt. Die Einrichtung einer solchen Azetongewinnungsanlage (Abb. 51, a bis f) beschreibt Bühler (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1900) folgendermaßen:

Von der Kalkdarre wird der essigsaure Kalk durch einen Einwurftrichter in das Meßgefäß geworfen und von hier aus den Destillationsblasen zugeführt. Diese sind ziemlich flache gußeiserne Blasen mit Rührwerk, Mannloch, Sicherheitsstutzen und Abzugsrohr versehen. Die Blase sitzt in einem Bleibad, um eine gleichmäßige Erwärmung zu ge-

währleisten. Der Wert dieser Einrichtung ist indes zweifelhaft; Überhitzungen sind keineswegs ausgeschlossen und Betriebsstörungen gleichfalls nicht. Mitunter brennt die äußere Schale durch, springt oder wird leck und das Blei läuft aus. Man hat das Bleibad daher weggelassen und sucht durch aufmerksame Heizung und Wartung eine gute Ausbeute zu erzielen.

In den Blasen a wird das Azeton ausgetrieben, worauf die Dämpfe erst einen Staub- und Teerfänger a_1

Abb. 51, a bis f.

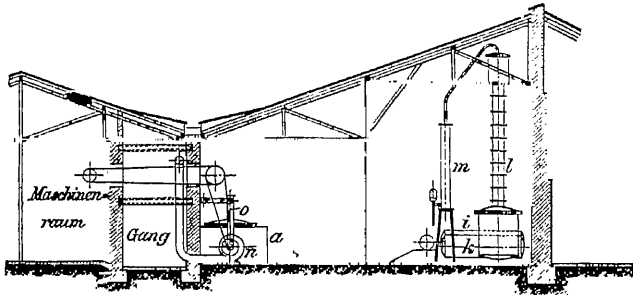
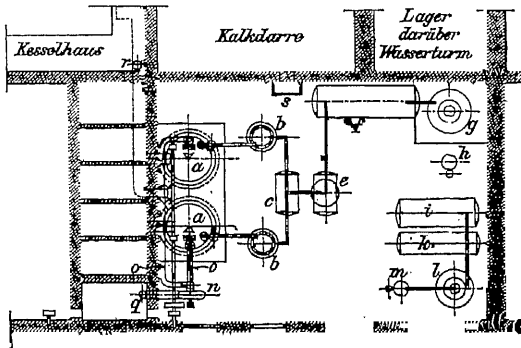
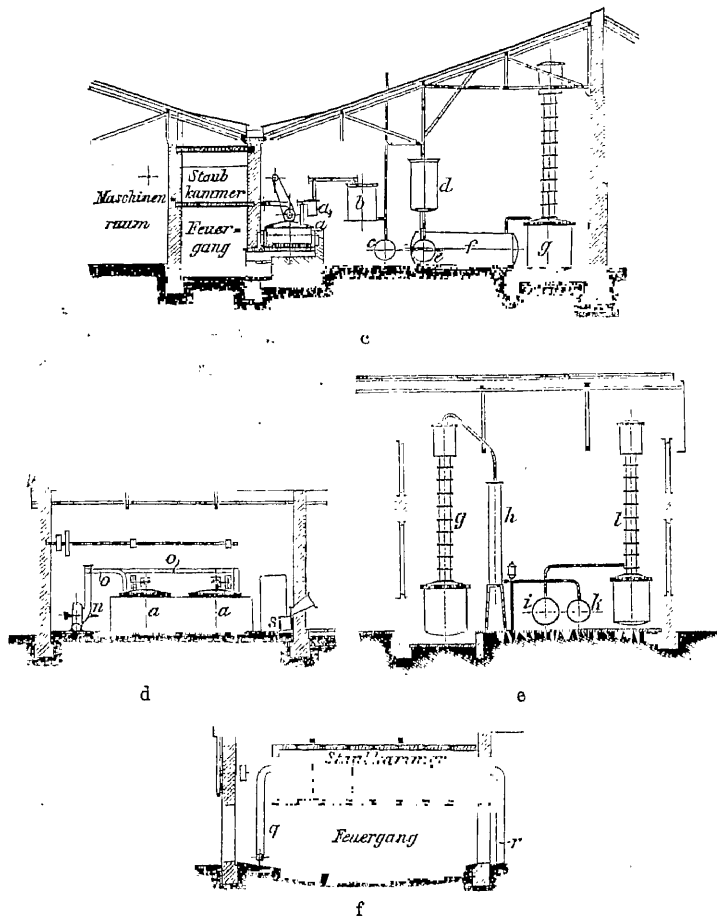
a

b

c

d

e

f

passieren, um in einem Kühler b kondensiert zu werden. Da bei dieser Anlage Druckluftförderung vorgesehen ist, läßt man das Destillat einem Druckfaß c zulaufen, hebt das Rohazeton alsdann in ein Klärgefäß d und setzt Wasser

zu, um die Teeröle abzuscheiden. Diese zieht man nach e ab, während das verdünnte Azeton nach f gelangt. Von hier aus wird die Blase g gefüllt und die erste Rektifikation über Natronlauge gemacht. Vor- und Nachlauf trennt man vom Mittellauf in den Behältern i und k. Erstere gehen zur Blase g zurück, letztere werden auf einer zweiten Blase l über Kaliumpermanganat rektifiziert. Die in e abfallenden azetonhaltigen Öle werden mit Holzgeist destilliert und zur Denaturierung benützt. Der Rückstand wird verbrannt oder wird als Kienöl verwendet. Um das Ausdampfen der Pfannen a zu beschleunigen, ist mit ihnen ein Exhaustor n verbunden, welcher die Dämpfe aus a durch o absaugt und sie durch q in eine Staubkammer drückt. h und m sind zu g und l gehörige Kühler.

Die Herstellung von reinem Azeton, wie es die sehr strengen Vorschriften der verschiedenen Staaten verlangen, ist nicht ganz leicht und verlangt, trotz ihrer anscheinenden Einfachheit, vorzüglich trennende Kolonnen und Sachkenntnis der Bedienung. Der Grund liegt darin, daß die Beimengungen des Azetons fast dieselben Siedepunkte haben. Die Azetondämpfe sind brennbar und, wenn mit Luft vermischt, explosibel. Man legt die Feuerung entweder, wie hier gezeichnet, außerhalb des Fabrikraumes an oder trennt die Blasen a von der übrigen Einrichtung.

Aus 100 *kg* essigsaurem Kalk erhält man in der Regel 24 bis 25 *kg* Rohazeton oder 20 bis 22 *kg* Reinazeton. Die gezeichnete Einrichtung würde zur Verarbeitung von etwa 360.000 *kg* essigsaurem Kalk genügen, wobei eine Zersetzungsblase in acht bis zehn Stunden abgetrieben wird.

Die in der Beschreibung Bühlers erwähnte Heizung durch Vermittelung eines Bleibades ist ganz verlassen worden, weil sich diese Art der Wärmeübertragung gar nicht bewährte. Außer dem erwähnten Ausfließen spielt der Umstand eine große Rolle, daß sich das geschmolzene Blei sehr rasch oxydiert und in Bleioxyd übergeht.

Sobald die Blase dunkle Rotglut besitzt, wird mit dem Einfüllen des Azetates begonnen und gleichzeitig das Rühr-

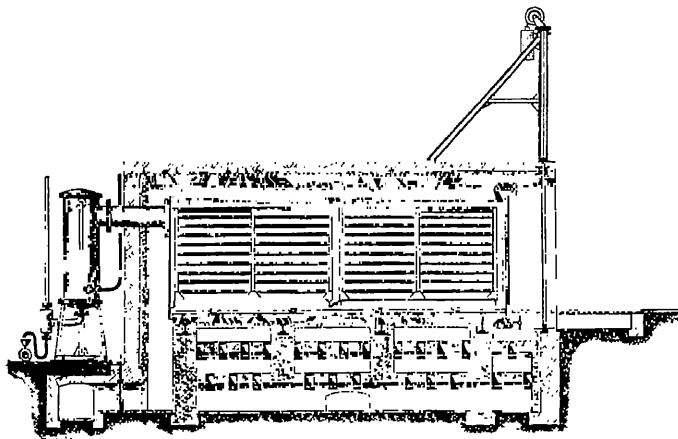
werk in Gang gesetzt. Zunächst entweicht Wasser aus dem essigsauren Kalk, das etwa 3% Azeton enthält. Erst bis die Temperatur 300° erreicht hat, beginnt sich Azeton in größeren Mengen abzuspalten und bald, wenn die ganze Masse auf 400° erhitzt wurde, ist der Prozeß beendet. Um die Explosion des noch in der Blase enthaltenen Azetondampfes zu vermeiden, die eintreten kann, wenn sie geöffnet wird, pflegt man ihn durch Einblasen von Dampf zu entfernen. Dann kann das Mannloch unbedenklich geöffnet und der in der Blase befindliche Rückstand von kohlensaurem Kalk entleert werden, doch ist dies eine höchst lästige Arbeit, des sich dabei entwickelnden Staubes wegen. Blasen mit unterem Mannloch, durch das durch die Wirkung des Rührwerkes der Kalk entfernt werden kann, werden daher sehr häufig angewendet.

An Stelle der direkten Heizung der Blase kann auch überhitzter Dampf angewendet werden, wobei sich auch die Ausbeute etwas erhöht, doch steht dies in keinem Verhältnisse zu den höheren Kosten. Klar hat daher, um all diese Übelstände zu beseitigen, einen Apparat (D. R. P. 134.978, ausgeführt von der Firma J. H. Meyer in Hannover-Hainholz) konstruiert, (Abb. 52) der im wesentlichen aus flachen Horden besteht, auf die der Graukalk in einer 2 bis 4 *cm* hohen Schicht ausgebreitet wird. Diese Horden ruhen auf einem fahrbaren Gestelle, mit dem sie in die Destillationsmuffeln eingefahren werden. Diese Muffeln, die 2000 *kg* essigsauren Kalk in 24 Stunden zu verarbeiten vermögen, besitzen eine gut regulierbare direkte Feuerung, wodurch die gleichmäßige Verteilung der Wärme und die an allen Punkten gleichartige Erhitzung der Charge gesichert wird. Nach dem Abtreiben des Azetons und Ausblasen der letzten Reste mit Dampf wird der Wagen aus der Muffel gefahren und durch einen anderen, schon bereitstehenden ersetzt.

Wie erwähnt, enthält das Rohazeton, das eine braunschwarz gefärbte Flüssigkeit bildet, neben Dimethylketon noch andere Ketone, von denen es getrennt werden muß. Die Trennung geschieht durch Rektifikation, doch wird das kon-

zentrierte Rohazeton vorher mit Wasser verdünnt, damit sich die unlöslichen Ketone abscheiden. Sie schwimmen dann auf der wässerigen Azetonlösung, werden abgehoben und gesondert weiter verarbeitet.

Die Azetonlösung wird dann mit Alkalien behandelt, um die vorhandenen freien Säuren zu binden und die Aldehyde zu zerstören und dann in Kolonnenapparaten, welche die gleiche Einrichtung besitzen, wie jene, die man zur Rekti-

Abb. 52.

fikation des Holzgeistes benützt, rektifiziert. Die Azetonöle werden zumeist in zwei Gruppen zerlegt, in weißes Azetonöl, das die Fraktionen 75 bis 130° umfaßt, und in gelbes Azetonöl, das zwischen 130 und 250° siedet. Man verwendet diese Öle in der Zelluloidindustrie und als Zusätze zu dem für Denaturierungszwecke bestimmten Holzgeist.

C. Die Verarbeitung des Holzteeres.

Der Holzteer enthält eine sehr große Menge von Verbindungen, von welchen aber nur das unter dem Namen

»Kreosot« im Handel vorkommende Gemisch mit Vorteil abgeschieden werden kann. Für sich allein ist der Holzteer übrigens auch gut verwertbar, weil er als vorzüglich konservierender Anstrich für Holz dient und als Wagenschmiere, auch zur Gewinnung von Ruß, eventuell als Brennmaterial bei der Verarbeitung des Holzes durch trockene Destillation verwendet werden kann.

Seitdem infolge der Einführung der Fabrikation des Leuchtgases aus Steinkohlen der Steinkohlenteer in großen Massen produziert wird, stellt man fast alle Teerprodukte aus diesen, eventuell aus den Abfällen der Petroleumraffinerien dar; der Holzteer — namentlich der Buchenteer — enthält unstreitig viel Paraffin; man kann es aber im großen nicht zu jenen Preisen herstellen, zu welchen es von den Fabriken geliefert wird, welche Rohpetroleum oder Braunkohle verarbeiten. Für den Holzteer, welcher aus harzreichen Hölzern gewonnen wurde, ergibt sich viel leichter eine rationelle Verwertung als für den Teer, der aus harten Hölzern stammt, weil er das wertvolle Terpentinöl enthält.

Darstellung von Kreosot und Teerölen.

Um den Teer zu verarbeiten, muß man ihn immer einer Destillation unterwerfen und man nimmt die Destillation in dampfkesselförmigen, liegenden Zylindern oder in gußeisernen Blasen vor, welche so eingemauert werden, daß sie nach einer Seite hin schwach geneigt sind. An der tiefsten Stelle befindet sich eine größere Öffnung, welche durch einen Deckel und eine Bügelschraube verschlossen ist. Diese Einrichtung hat den Zweck, die nach dem Abtriebe der flüchtigen Destillationsprodukte in dem Kessel hinterbleibende pech- oder asphaltartige Masse so schnell als möglich aus dem Apparate zu entfernen, weil sie sonst erstarrt und so fest haftet, daß man sie nur mit großer Mühe von der Metallwand loslösen kann.

Bei der Verarbeitung des Teeres vereinigt man die gesamten Teermassen, welche sich aus dem Holzessig beim

Abtriebe des Holzgeistes, respektive beim Neutralisieren mit Kalk oder Soda abscheiden, mit dem Teer, welcher aus den Verdichtungsgefäßen genommen wird, und unterwirft sie gemeinschaftlich der Destillation. Diese könnte in der Weise ausgeführt werden, daß man die bei bestimmten Temperaturen sich ergebenden Destillate für sich auffängt und das Destillat fraktioniert; gewöhnlich begnügt man sich damit, die Destillate in der Weise voneinander zu trennen, daß man die leichten ölartigen Produkte bis zum spezifischen Gewicht 0·980 für sich auffängt und getrennt von den schweren Ölen vom spezifischen Gewichte 1 010 aufwärts der Verarbeitung unterzieht.

Bei Beginn der Destillation geht zuerst roher Holzgeist über und diesem folgt eine ziemliche Menge von Essigsäure (destillierter Holzessig); nach diesen destillieren zuerst die leichten, später die schweren Öle über und der pechartige Rückstand hinterbleibt in dem Destilliergefäße. Mengt man diesen Rückstand, solange er noch flüssig ist, mit trockenem heißen Sand, so kann man aus der erhaltenen Masse Platten formen, welche ähnlich wie Asphaltplatten zur Ausführung von Pflasterungen verwendet werden können; mit Kohlenklein gemengt, gibt er eine teigartige Masse, die zur Anfertigung von Briketts (Kohlenziegel) brauchbar ist — in Ermangelung einer anderen Verwertung läßt man den Pechrückstand auf eine Eisenplatte fließen, zerschlägt die erstarrte Masse in Stücke und verfeuert diese gleichzeitig mit Kohlen.

Die Mengen der einzelnen Destillationsprodukte hängen von der Beschaffenheit des Holzes, aus welchem der Teer gewonnen, und von der Art und Weise, in welcher die trockene Destillation hierbei geleitet wurde, ab; harte Hölzer geben im Mittel einen Teer, welcher bei der trockenen Destillation nach Vincent liefert:

	Prozente
Wässeriges Destillat (Holzgeist, Essigsäure) . . .	10—20
Öliges, leichtes Destillat, spez. Gew. 0·966—0·977	10—15
» schweres » » » 0·014—1·021	15
Pech	50—65

Man fängt die Destillate nach dem spezifischen Gewichte getrennt in Kufen auf und nimmt sogleich von dem frischen Destillat eine Probe, z. B. 1 *l*, welche dazu dient, um genau die Menge von Soda zu ermitteln, welche zur Neutralisierung der gesamten Flüssigkeit erforderlich ist. Man fügt sodann dem Destillate so viel konzentrierte Sodalösung zu, als zur Neutralisation nötig ist, mischt tüchtig durch und überläßt die ganze Flüssigkeit so lange der Ruhe, bis sie sich in zwei scharf getrennte Schichten geschieden hat, deren obere ölartige Beschaffenheit besitzt. Man läßt die wässerige Flüssigkeit ablaufen und bringt sie in eine der Kufen, in welcher roher Holzessig aufgefangen wird. Die ölige Schicht wird durch Destillation weiter verarbeitet.

Damit die Mischung zwischen der Sodalösung und dem Destillate recht innig wird, ist es angezeigt, in die Bottiche eine Welle einzusetzen, an deren Umfang Stäbe in Form einer Schraubenlinie angebracht sind, und diese Welle einige Zeit in Gang zu erhalten, bis die Mischung erfolgt ist, worauf man die Welle aushebt und die Flüssigkeit der Ruhe überläßt.

Die nach dem Neutralisieren des leichten und schweren Destillates hinterbleibenden Öle werden vereinigt, einer sorgfältig auszuführenden Rektifikation unterworfen, und zwar wechselt man die Vorlage, wenn man an dem in den Apparat eingesetzten Thermometer erkennt, daß die Temperatur über 150° C gestiegen ist, dann wird beim Überschreiten von 250° C abermals die Vorlage gewechselt. Unter 150° und über 250° C destillieren Kohlenwasserstoffe, welche man wohl als Lösungs- und Beleuchtungsmittel verwenden kann, deren Darstellung jedoch nur wenig Nutzen abwirft, weil bei der Raffination des Rohpetroleums gegenwärtig ähnliche Körper in großen Massen dargestellt werden.

Das zwischen 150 und 250° C übergegangene Destillat enthält Phenol, Kresol und Phlorol, welche zusammen das Holzkreosot bilden. Man mischt das Destillat sehr innig mit hochkonzentrierter Natronlauge (von 36° Bé) unter Anwendung eines Rührapparates und zieht die wässerige Flüssigkeit von

der auf ihr lagernden Ölschicht ab, welche mit den übrigen Kohlenwasserstoffen vereinigt wird. Die wässerige Flüssigkeit wird in einer offenen Pfanne eine Zeitlang gekocht, um alle noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu verjagen, mit Schwefelsäure gesättigt und der Ruhe überlassen; die sich hierbei abscheidende Flüssigkeit von durchdringendstem Rauchgeruche ist Kreosot, welches für medizinische Zwecke und zum Schnellräuchern Anwendung findet, aber als Desinfektionsmittel vollständig von dem viel billigeren Steinkohlenkreosot (Karbolsäure) im Handel verdrängt ist.

Um das Kreosot, welches nach diesem Verfahren gewonnen wird, bleibend farblos zu erhalten, muß man es mit $^1/_4$ bis $^1/_2$% doppeltchromsaurem Kali und $^1/_2$ bis 1% Schwefelsäure mischen, durch 24 Stunden stehen lassen und abermals destillieren. Die geringe Ausbeute an Kreosot sowie die beschränkte Anwendung sind Faktoren, welche die Rentabilität des mühevollen Verfahrens der Kreosotbereitung sehr in Frage stellen. Daher ist die Darstellung des Kreosots nur an solchen Orten zu empfehlen, an welchen Schwefelsäure und Natron zu billigen Preisen zu beschaffen sind.

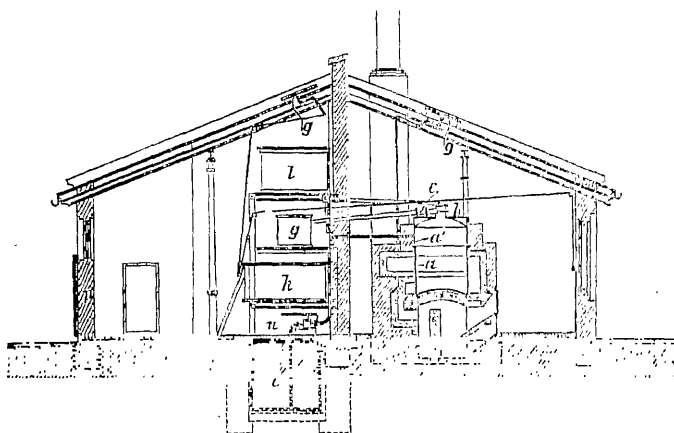
Die schweren Öle werden in der gleichen Weise verarbeitet; die Lösung, welche nach der Behandlung mit Sodalösung entsteht, wird aber nicht zum rohen Holzessig gegossen, sondern für sich behandelt. Sie enthält nämlich fast kein Natriumazetat, wohl aber die Natronsalze der festen Säuren mit höherem Siedepunkte (Propion-, Butter-, Valerian- und Kapronsäure). Man verwendet diese Lösung entweder zur Darstellung der genannten Säuren oder dampft die Lösung zur Trockne ein und glüht sie bei Luftzutritt, um die Soda wieder zu gewinnen.

Sollen die Säuren für sich dargestellt werden, so dampft man die Flüssigkeit zur Sirupdicke ein, übersättigt sie schwach mit Schwefelsäure und verdünnt die Flüssigkeit stark mit Wasser; die ölartige Schicht, welche sich auf der Oberfläche des Wassers abscheidet, besteht aus dem Gemenge der genannten Säuren, welche in Wasser schwer löslich sind. Durch Rektifikation dieses Gemisches bei Temperaturen, welche den

Siedepunkten der betreffenden Säuren entsprechen, kann man sie in fast reinem Zustande erhalten.

Zweckmäßiger ist es, die bis zur Konsistenz eines dicken Sirups eingedampfte Salzmasse mit Alkohol und Schwefelsäure zu destillieren, wobei die wohlriechenden Äther der verschiedenen Säuren entstehen, die dann durch fraktionierte Destillation voneinander geschieden werden.

Die schweren Teeröle sind, da sie vollkommen frei von Säuren sind und an der Luft nicht verharzen, sehr wohl

Abb. 53.

als Schmiermittel für Maschinen zu verwenden und sie fanden für diesen Zweck guten Absatz; gegenwärtig sind auch sie durch das Vaselin, welches ein Nebenprodukt der Raffination von Petroleum bildet, ziemlich in den Hintergrund gedrängt und infolgedessen von geringem Werte geworden.

Die Einrichtung zur Destillation des Holzteers, die für eine Fabrik mit 45.000 *kg* Tagesleistung trockener Holzabfälle genügt, ist in Abb. 53 nach Bühler dargestellt. Bei 8% Teerausbeute beträgt dessen Menge 3600 *kg*, mit 10% Wasser rund 4000 *kg*. Jede Blase vermag pro Charge

2400 *kg* zu verarbeiten, die Dauer einer Charge beträgt 12 Stunden. Wird Tag und Nacht ohne Unterbrechung gearbeitet, so kann die zweite Blase als Reserve dienen oder den Teer der Kokerei verarbeiten.

Besondere Vorsicht verlangt die Anheizperiode des Holzteeres. Sobald die Wasserdämpfe zu entweichen beginnen, fängt der Teer zu schäumen an und steigt sehr leicht über. Der Betrieb der gewöhnlichen Blasen ist deshalb nicht ungefährlich und Brände sind eine sehr häufige Erscheinung, aus

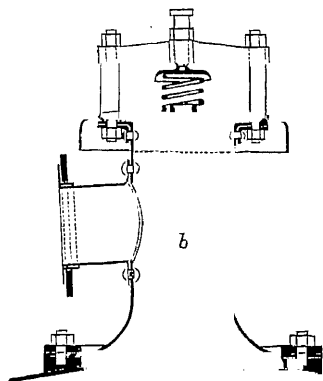
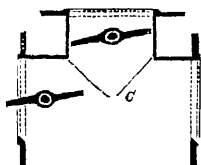
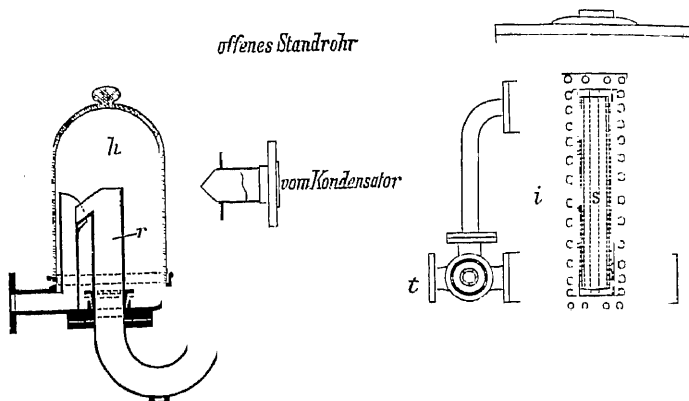



Abb. 54. Abb. 55.

diesem Grunde legt man die Einrichtungen zur Destillation des Holzteers immer abseits von der Hauptfabrik an. Ein zweiter gefährlicher Punkt pflegt erreicht zu werden, wenn die unter 300° siedenden Anteile entfernt sind. Auch dann besitzt der Inhalt der Blase wieder die Neigung, rasch durchzugehen.

Es gibt kein Mittel, das Übersteigen mit absoluter Sicherheit zu vermeiden. Doch ist es leicht, die unangenehmen Folgen und Gefahren zu verhüten und die Blase rasch wieder zu beruhigen. Zu diesem Zwecke besteht sie aus zwei Teilen, einem gußeisernen Unterteile aus sogenanntem säurefesten

Guß und dem Oberteil, der durch Schrauben und Asbestdichtung mit ihm verbunden ist, er besteht aus Kupferblech. Der Mantel der Haube ragt dabei über diese hinaus. In der Zeichnung ist a der untere, a_1 der obere Teil der Blase, die Einzelheiten des Domes b zeigt Abb. 54. Will der Blaseninhalt durchgehen, so bedient man rechtzeitig die Sicherheitsklappe c (Abb. 55). Der Teer gelangt dann durch eine weite Notauslaßleitung in den Vorratsbehälter e

Abb. 56. Abb. 57.

zurück. Gleichzeitig wird der Deckel der Blase durch eine Wasserleitung gekühlt, wodurch sich der Teer rasch beruhigt.

Die Teerdämpfe werden im Kühler g verdichtet und das Kondensat gelangt, nachdem es die Überlaufglocke h und das Kontrollgefäß i (Abb. 56 und 57) passiert hat, in die Vorlagen. Auf einem Gerüste stehen Behälter e für Wasser und Teer, die Teerpumpe ist mit n bezeichnet. Die ganze Anlage ist aus Stein und Eisen erbaut, die Pechgruben liegen außerhalb des Gebäudes. Breite Schiebetore p vermitteln die Kommunikation, die Luftklappen g dienen zur

Entfernung der Dämpfe. Der Destillier- und der Kondensationsraum sind durch eine massive Brandmauer getrennt, die sich noch über das Dach erhebt.

Eine Explosion der Blase ist durch den als Sicherheitsventil ausgebildeten Dom b ausgeschlossen. Der Domdeckel ist durch eine Feder belastet, wird die zulässige Spannung überschritten, so wird er gehoben. Der mitgerissene Teer wird gegen den umgebogenen Rand des Deckels geschleudert und fließt dann auf die Haube, ohne sich entzünden zu können.

Die Sicherheitsklappe c besteht aus zwei mit Zahnsegmenten gekuppelten Drosselklappen. Durch einen Zug an dem oben liegenden Doppelhebel öffnet sich die eine, während sich die andere schließt. Sieht z. B. der Mann, welcher die Blase bedient, daß sich in dem Flüssigkeitszeiger, welcher den Oberteil der Blase kontrolliert, Teer zeigt, so läßt er Wasser auf die Haube fließen und stellt die Klappen um. Sämtliche Teile, auch der Rauchschieber, sind von unten zu bedienen. Die Sicherheitsklappe kann auch vom Kondensationsraume aus gestellt werden.

Das Kondensationsgefäß i hat den Zweck, Wasser und Öl voneinander zu trennen. Es besitzt eine Schauglasvorrichtung s, welche es erlaubt, die ganze Flüssigkeitssäule im durchscheinenden Lichte zu betrachten und danach mittels des Dreiwegehahnes t die Flüssigkeiten scharf zu trennen und die Destillate in die Vorlagen zu verteilen. Das Kontrollgefäß h ermöglicht es, den Verlauf der Destillation zu beobachten. Das vom Kondensator kommende Destillat steigt durch den Glaszylinder r auf, wodurch man jederzeit über seine Färbung orientiert ist.

Im nördlichen Teile von Schweden und in Finnland werden bedeutende Mengen von Birkenteeröl dargestellt und wir lassen nachstehend die Ergebnisse einer größeren Versuchsreihe über die Produkte folgen, welche bei der fraktionierten Destillation eines finnländischen Birkenteeröles gewonnen wurden.

Nr. des Destillates	Siedepunktgrenzen	Spez. Gew.
1	100—130° C	0·887
2	180—225° C	1·020
3	320—340° C	—

Nr. 1 bildet ein rotgelbes, leicht bewegliches Öl von nicht unangenehmem Geruch nach Birkenteer; Nr. 2 ist dunkler gefärbt und von weniger angenehmem Geruch; Nr. 3 ist eine tiefbraune, sehr zähflüssige Masse. Erhitzt man den Rückstand im Destilliergefäße über 340°, so zersetzt er sich plötzlich unter sehr starker Entwicklung schwerer Dämpfe und Hinterlassung glänzender, sehr poröser Kohlen.

Durch Destillation des Teeröles mit Ätzkali erhält man eine lange Reihe von ölartigen Destillaten und hierbei scheinen sehr tiefgehende Spaltungen der Verbindungen einzutreten. Es ergab sich an Destillationsprodukten:

Nr. des Destillates	Siedepunktgrenzen	Spez. Gew.
1	100—140° C	1·046
2	140—200° C	1·114
3	200—215° C	1·171
4	225—250° C	1·058
5	250—390° C	1·039

Nr. 1 bis 2 waren hell rotgelb gefärbte Öle, Nr. 4 und 5 dunkler und zähflüssiger; der Rückstand, welcher über 390° in den Destilliergefäßen hinterblieb, stellte eine tiefschwarze Masse dar, welche bei gewöhnlicher Temperatur weich und biegsam ist und erst bei niederen Wärmegraden hart wird.

Darstellung von Terpentinöl aus Teer.

Der durch Schwelen aus harzreichen Nadelhölzern gewonnene Teer ist neben den Körpern, die sich im Holze der trockenen Destillation bilden, sehr reich an Terpentinöl und dieses kann mit Vorteil in reinem Zustande ausgeschieden werden. Man destilliert den Teer

in derselben Weise, wie dies bei der Darstellung von Kreosot geschieht. Das leichte Öl, in welchem auch die Gesamtmenge des Terpentinöles enthalten ist, wird zur Beseitigung der Teerkörper der Reihe nach mit 5% starker Natronlauge, mit Wasser, mit 2% Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Das so gereinigte Öl wird mit etwas Kalkmilch, die zur Bindung der letzten Spur von Schwefelsäure dient, in eine Destillierblase gebracht, ein Strom von gespanntem Wasserdampf durchgeleitet und die entweichenden Dämpfe verdichtet. Das trübe ablaufende Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, deren untere Wasser ist, während die obere aus Terpentinöl besteht.

Wenn das Terpentinöl abdestilliert ist, kann der Rückstand in dem Destilliergefäße entweder unmittelbar abgelassen oder durch freies Feuer abdestilliert werden; man kann ihn als Leuchtöl oder als Schmiermittel verwenden. Die zum Waschen des ursprünglich in Arbeit genommenen Teeröles benützte Natronlauge, welche die Kreosotverbindungen (Phenole) aufnimmt, läßt sich selbstverständlich zur Gewinnung von Kreosot verwenden.

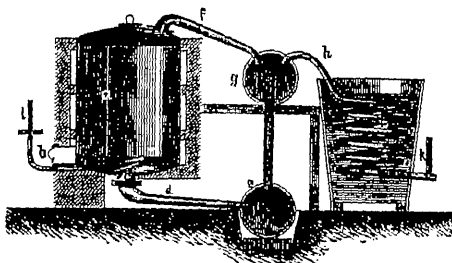
X.

Das Schwelen der Nadelhölzer.

Jene Operation, welche man mit dem Namen des Schwelens des Holzes bezeichnet, ist eine Modifikation der trockenen Destillation, sie bezweckt die Gewinnung des in den Nadelhölzern enthaltenen Terpentinöles und Harzes, bevor man das Holz so weit erhitzt, daß man Holzessig und Teer als Destillat, Kohle als Rückstand erhält. Bei zweckmäßiger Leitung der Arbeit kann man die Operation des Schwelens und des Destillierens auf trockenem Wege vollständig auseinanderhalten und hierdurch Terpentinöl von

tadelloser Beschaffenheit erhalten; in den meisten Fällen wird aber das Schwelen des Holzes in so primitiver Weise ausgeführt, daß man nur Terpentinöl gewinnt, welches durch beigemischte Produkte der trockenen Destillation einen unangenehmen brenzlichen Geruch und infolgedessen auch nur geringen Wert besitzt.

In manchen weitab vom Verkehr liegenden Gegenden, z. B. in den Wäldern Rußlands, bildet das durch Schwelen des Holzes und der Wurzelstücke von Nadelbäumen erhaltene Terpentinöl fast das einzig wertvolle Produkt, welches man aus dem Holze gewinnt. Das Schwelen geschieht dort in der Weise, daß man das Holz in großen Meilern verkohlt,

Abb. 58.

welche so eingerichtet sind, daß das bei der trockenen Destillation ausgeschmolzene Harz gemeinschaftlich mit dem Teere in eine Sammelgrube abfließt

Zweckmäßiger, wenn auch noch ziemlich einfach, ist die von Hessel angegebene Konstruktion eines Apparates, welcher zur gleichzeitigen Gewinnung von terpentinölhaltigem Teer und Holzessig dient.

Dieser Apparat, einer der einfachsten Retortenapparate, die man zur Destillation des Holzes in Anwendung bringt, (Abb. 58), besteht aus einem vertikal stehenden Zylinder a aus Eisenblech, welcher derart eingemauert ist, daß nur seine Mantelfläche vom Feuer getroffen werden kann. Um dies zu erreichen, ist der Zylinder an der Basis nur so weit unter-

mauert, daß er durch das Mauerwerk getragen wird, und das ihn umhüllende Mauerwerk ist so gestellt, daß die Kesselwand so gleichförmig als möglich erwärmt wird; um das Durchbrennen der letzteren zu verhüten, ist der untere Teil mit Lehm beschlagen. Die Feuerzüge von je vier Thermokesseln (welche zu zweien durch eine Heizung erwärmt werden) münden in einen gemeinschaftlichen Schornstein.

Von der Basis des Thermokessels führt ein sich nach unten verengendes Rohr d, das bei c von einem siebartigen Helme bedeckt ist, nach einem zylindrischen Behälter e (Faß), welches zur Aufnahme des Teeres bestimmt ist; von der oberen Fläche, in welcher eine Öffnung zum Eintragen des Holzes angebracht ist, führt ein Rohr f nach einem zweiten Fasse g, welches mit einer Kühlschlange h verbunden ist; die beiden Fässer sind in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise durch ein Rohr miteinander in Verbindung gebracht. An dem Thermokessel ist außer den schon genannten Öffnungen nahe am Boden eine Öffnung b zum Ausziehen der Kohlen und ein Dampfrohr l vorhanden.

Dieser Apparat, welcher ganz besonders zur Destillation harzreicher Hölzer angewendet wird und daher als eigentlicher »Teerschwelapparat« bezeichnet werden könnte, wird in folgender Weise benützt. Wenn der Thermokessel mit Holz gefüllt ist, und der Deckel und die Öffnung b fest geschlossen sind, wird angeheizt und gleichzeitig durch das Rohr l Dampf eingeleitet, wodurch zuerst das Terpentinöl fast vollständig abgetrieben wird. Mit dem Eintreten der trockenen Destillation des Holzes wird der Zufluß des Dampfes abgestellt und nun trennen sich die Produkte der trockenen Destillation nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit. Das Harz, welches aus dem Holze ausgeschmolzen wird, fließt nebst dem schweren Teere durch das Rohr d ab und sammelt sich im Fasse e; die flüchtigeren Anteile des Teeres, namentlich aber der Holzessig und Holzgeist, entweichen durch das obere Rohr f, verdichten sich zum Teile in dem Fasse g oder in der Kühlschlange h; die aus dieser bei k aus-

austretenden Gase werden entweder ins Freie oder in eine Feuerung geleitet. Das g und e verbindende Rohr dient dazu, den Inhalt des Fasses g nachdem er einmal bis zur Mündung des Rohres gestiegen ist, nach dem unteren Fasse e abfließen zu lassen. Der in diesem sich ansammelnde Teer wird von Zeit zu Zeit abgelassen und, damit er sich so viel als möglich von dem beigemengten Holzessig scheidet, vor der Verarbeitung durch einige Zeit in größeren Gefäßen der Ruhe überlassen.

Der Siedepunkt des Terpentinöles liegt bei 160° C, somit gerade bei jener Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Holzes beginnt; das Terpentinöl hat aber, wie alle sogenannten ätherischen Öle die Eigenschaft, sich mit Wasserdämpfen bei einer Temperatur zu verflüchtigen, welche weit unter seinem Siedepunkte liegt.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist es daher am zweckmäßigsten, die Destillation des Holzes in Retorten vorzunehmen, welche ähnlich wie bei dem Hesselschen Apparate am Boden ein Abflußrohr besitzen und an welchem ein Dampfrohr angebracht ist. Schließt man das Abflußrohr, setzt die Retorte mit einem gewöhnlichen Schlangenkühler in Verbindung und läßt in die Retorte Wasserdampf von 120 bis 130° C aus einem gewöhnlichen Dampfkessel einströmen, so verflüchtigt sich das Terpentinöl vollständig mit dem Wasserdampfe und aus der Kühlschlange strömt eine milchig getrübte Flüssigkeit ab, welche sich beim Stehen in zwei voneinander scharf getrennte Schichten scheidet, deren obere reines, von brenzlichen Produkten vollkommen freies Terpentinöl ist, während die untere aus reinem Wasser besteht. Das Ausfließen einer ganz klaren Flüssigkeit, welche bloß aus Wasser besteht, zeigt an, daß alles Terpentinöl abdestilliert ist, und dann wird der Dampfzufluß abgestellt, das am Boden der Retorte befindliche Rohr aber geöffnet und die Retorte durch freies Feuer erhitzt, nachdem man sie nunmehr mit einem Gegenstromkühler verbunden hat. Aus dem am Boden der Retorte befindlichen Rohre fließt dann harzreicher Teer ab, während aus dem Kühler anfangs

reiner Holzessig, in einem späteren Stadium der Destillation aber auch leichter flüchtige Teerprodukte abfließen.

Wenn man in der oben geschilderten Art arbeitet, braucht man das von dem Wasser abgehobene Terpentinöl nur nochmals auf gewöhnliche Weise zu rektifizieren, um es vollkommen rein zu erhalten; leitet man die Arbeit aber so, daß man Terpentinöl und Teer gemeinschaftlich auffängt, so muß man den Teer einer umständlichen Behandlung unterziehen, um eine gewisse Menge von brenzlich riechendem Terpentinöl zu erhalten, und kann neben diesem auch noch »Teeröl« gewinnen, welches sich zwar als Schmiermittel für Maschinen verwenden läßt, aber in neuerer Zeit völlig durch die Schmieröle, welche bei der Raffination von Petroleum gewonnen werden, vom Markte verdrängt wurde.

Es ist heute zur Erzielung eines handelsfähigen Terpentinöles unbedingt notwendig, die Destillation des Öles mit Hilfe eines Dampfstromes in der eben angegebenen Weise vorzunehmen, weil jetzt aus Nordamerika Terpentinöl in ausgezeichneter Qualität und zu solchen Preisen in den Handel gebracht wird, daß das dunkelgelb gefärbte und unangenehm brenzlich riechende Terpentinöl, welches man durch Schwelen unter Anwendung von freiem Feuer erzielt, gar nicht mit dem amerikanischen Produkte in Wettbewerb treten könnte.

Die Darstellung von Leuchtgas aus Holz.

Unterwirft man Holz mit der Absicht, daraus die höchste erzielbare Ausbeute an Holzessig zu gewinnen, der trockenen Destillation, so erhält man zwar auch sehr große Mengen von Gasen (aus einem Raummeter Holz durchschnittlich 80 m^3), aber die Gase bestehen zum größeren Teile aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, brennen mit schwach leuchtender Flamme und können höchstens dadurch, daß man sie durch eine Schicht glühender Kohlen leitet und die Kohlensäure infolgedessen in Kohlenoxyd überführt, für Heizzwecke verwendet werden. Erst in späteren Stadien der trockenen Destillation treten

Gase auf, welche angezündet, mit stark leuchtender Flamme verbrennen.

Wenn man das Holz hingegen sehr rasch auf hohe Temperaturen erhitzt, so sind die chemischen Vorgänge ganz anderer Art als jene, welche bei der eigentlichen trockenen Destillation vor sich gehen; der größte Teil der eben entstandenen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen wird sofort wieder zersetzt und es bilden sich vorzugsweise Kohlenwasserstoffverbindungen, welche teils flüssig, teils gasförmig sind. Man erhält in diesem Falle eine reiche Ausbeute an kohlenstoffreichen Gasen mit großer Leuchtkraft, bedeutende Mengen an Teer, aber nur geringe Mengen von Essigsäure; der ganze Vorgang hat die größte Ähnlichkeit mit jenem, welcher bei der trockenen Destillation von Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasgewinnung stattfindet und der wesentliche Unterschied liegt nur darin, daß in den Destillationsprodukten des Holzes die Stickstoffverbindungen fast ganz fehlen, welche zu den charakteristischen Bestandteilen des aus Steinkohlen gewonnenen Teeres und Teerwassers gehören.

Da es wieder nur die Holzsubstanz ist, welche hier in Frage kommt, kann man zur Leuchtgasbereitung ebensogut Holzabfälle wie Stammholz selbst verwenden; Nadelholz ergibt aber, seines Harzgehaltes wegen, Gas von größerer Leuchtkraft als jenes Gas besitzt, welches aus Laubhölzern dargestellt wurde.

Um aus Holz Gas von genügender Leuchtkraft zu erhalten, ist es erforderlich, das Holz sehr rasch auf hohe Temperatur zu erhitzen und daher muß immer scharf getrocknetes (gedarrtes) Holz in kleinen Scheitern in Anwendung gebracht werden. Weil der Holzteer, falls die Dämpfe desselben mit stark glühenden Flächen in Berührung kommen, erst die Hauptmenge der leuchtenden Gase liefert, hatte man ursprünglich an die gußeisernen Retorten, in welchen die Zersetzung des Holzes vorgenommen wird, Röhren angefügt, deren Länge bis zu 20 *m* betrug und welche stark glühend erhalten wurden.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese komplizierte und schwierig gasdicht zu haltende Vorrichtung ganz beiseite gelassen werden kann, wenn man die zur Destillation verwendeten Retorten nur etwa zu einem Drittel mit Holz füllt und in lebhafter Glut erhält; der Teer wird in Berührung mit der glühenden Fläche rasch zersetzt.

Da die Gasausbeute, welche man aus Holz erzielt, sehr groß ist — das Holz liefert etwa $2^1/_2$ mal so viel Gas als Steinkohle — kann man mit einer ganz kleinen Gasfabrik eine große Anzahl von Flammen unterhalten und für eine Ladung von 50 *kg* Holz gußeiserne Retorten anwenden, deren Querschnitt die Form eines ⌓ besitzt und deren Dimensionen die folgenden sind: Höhe 30 bis 35 *cm*, Breite 60 bis 70 *cm*, Länge 250 *cm*, Wandstärke 2·5 bis 3 *cm*. Größere Retorten für 75 *kg* Ladung haben 45 bis 50 *cm* Höhe, 70 bis 80 *cm* Breite und 250 *cm* Länge.

Die Retorten müssen sich schon vor dem Eintragen des Holzes in heftiger Rotglut befinden und es ist daher notwendig, das Laden derselben so schnell als möglich auszuführen, weil sich gleich bei Beginn der Destillation eine sehr große Menge von Gas entwickelt. Man benützt daher zu diesem Zwecke eine Ladeschaufel, deren Dimensionen jener der Retorte entsprechen, und legt auf diese das zu destillierende Holzquantum. Die Ladeschaufel wird rasch in die Retorte geschoben und eben so rasch unter dem Holze weggezogen, welches durch eine vorgesetzte Krücke in der Retorte zurückgehalten wird, worauf man sofort den Deckel der Retorte gasdicht aufsetzt.

Die zur Destillation einer Ladung erforderliche Zeit beträgt 75 bis 120 Minuten und ist, falls die Retorten genügend erwärmt waren (700 bis 800° C), schon in 90 Minuten beendet. Infolge dieser raschen Zersetzung des Holzes entsteht in den Retorten ein gewisser Druck, welcher aber in diesem Falle nur von günstiger Wirkung sein kann, weil hierdurch die Teerdämpfe während etwas längerer Zeit mit den heißen Retortenwänden in Berührung bleiben.

Die Kohlen, welche sich als Rückstände der Holzgasdestillation ergeben, sind wegen der hohen Temperatur, die zu ihrer Darstellung angewendet wurde, stark klingend und hart, zerfallen aber sehr leicht in Stücke, weil sie durch die Gasströme, welche sich mit großer Heftigkeit aus der sich zersetzenden Masse Bahn zu brechen suchen, zersprengt werden.

Das rohe Holzgas enthält sehr bedeutende Mengen Kohlensäure, welche beseitigt werden muß, da durch die Gegenwart der Kohlensäure die Leuchtkraft des Gases sehr erheblich vermindert wird. Weil dies nur durch Anwendung von Kalk geschehen kann und auf 1000 Kubikfuß Gas (beiläufig 30 m^3) 30 bis 35 *kg* Kalk erforderlich sind, so wird hierdurch der Preis des Holzgases sehr bedeutend erhöht und dies dürfte auch die Ursache sein, weshalb an vielen Orten die Holzgasfabriken wieder aufgelassen wurden; an Orten, an welchen Kalk billig zu beschaffen ist, erscheint aber die Fabrikation von Holzgas immerhin angezeigt. Der Kalk in den Kalkreinigern bindet auch die in dem Kondensator nicht verdichtete Essigsäure und das Kreosot. Der ausgenützte Kalk enthält aber nur wenig von letzterem, weil die Verbindung des Kalkes mit den Säuren, aus welchen das Kreosot besteht, durch Kohlensäure zerlegt wird.

Die Ausbeuten an den verschiedenen Stoffen, welche man bei der Fabrikation von Gas aus Holz erzielt, sind die folgenden: 100 *kg* Holz ergeben

Gas . . . $34^1/_3$—40 m^3 (1200—1400 engl. Kubikfuß),
Holzessig . . 0·5—0·8 *kg*,
Teer . . . 2 *kg*,
Holzkohle . . 15—20 *kg*.

Weil die betreffenden Zahlen auch mit Rücksicht auf die schon früher angeführten Resultate, welche sich bei der langsamen Destillation des Holzes ergeben, von Interesse sind, wollen wir hier die Werte, welche bei der raschen Zersetzung des Holzes an Gas gewonnen wurden, anführen.

Es ergaben 100 *kg* Holz in englischen Kubikfuß (35 Kubikfuß = 1 m^3):

	Nach Pettenkofer	Nach Reißig		
Weide . . .	1320	1320	18	Kohle
Tanne . . .	1264	—	—	»
Linde . . .	1260	1240—1280	18—22	»
Birke . . .	1240	—	—	»
Eiche . . .	1200	—	—	»
Buche . . .	1180	—	—	»
Fichte . . .	1146	—	—	»
Lärche . . .	1100	—	—	»
Espe . . .	—	1184	19·9	»

Wie notwendig es ist, das zur Gasbereitung bestimmte Holz scharf zu trocknen, ergibt sich aus den vergleichenden Versuchen, welche Pettenkofer mit Holz, welches bei 100° C getrocknet wurde und mit Holz von 8% Wassergehalt anstellte.

100 *kg* ergaben:

	Holz bei 100° C getrocknet	Holz mit 8% Feuchtigkeit
Gasmenge gereinigt . .	1160 Kubikfuß	1114 Kubikfuß
Kohlensäuregehalt des ungereinigten Gases	184 »	244 »
Dauer der Destillation	60 Minuten	75 Minuten
Nahezu Beendigung der Destillation . . .	35 »	50 »

Die Leuchtkraft des Holzgases ist größer als jene des Steinkohlengases; während nach Liebig und Steinheil die Leuchtkraft des Steinkohlengases = 10·84 Normalwachskerzen war, betrug jene des Holzgases = 12·92 Normalwachskerzen. Das Holzgas bedarf aber bei gleichen Quantitäten verbrannten Gases weiterer Brenner als das Steinkohlengas, da es spezifisch schwerer ist als dieses. Ein sehr wesentlicher Vorzug des Holzgases dem Steinkohlengase gegenüber liegt darin, daß es vollkommen frei von Schwefelverbindungen ist.

Das Rußbrennen oder Rußschwelen.

In Gegenden, welche reich an harzreichen Nadelhölzern sind, besonders dort, wo die Kienföhre häufig vorkommt, und die Destillation des Harzes zum Zwecke der Gewinnung von Terpentinöl vorgenommen wird, ergibt sich eine Anzahl von Abfällen, welche noch ziemlich harzreich sind und mit Vorteil zur Gewinnung von Ruß verwendet werden können. Zu diesem Zwecke läßt sich das harzreiche Holz der Wurzelstöcke der Kienföhre — Brände vom Teerschwelen — aber auch mit Vorteil der Teer, welcher sich bei der trockenen Destillation des Holzes ergibt, benützen.

Der »Ruß« ist fein verteilter, mit einer geringen Menge von Produkten der trockenen Destillation gemischter Kohlenstoff, er findet vielfache Anwendung zur Darstellung von schwarzen Anstrichfarben sowie ganz besonders zur Fabrikation der Buchdruckerschwärze und die Darstellung desselben ist eine ziemlich einträgliche Sache. Häufig wird aber die Fabrikation des Kienrußes so unzweckmäßig betrieben, daß man aus dem gegebenen Material nur eine sehr geringe Ausbeute von Ruß von geringer Qualität erhält.

Wenn ein kohlenstoffreicher Körper bei der geringstmöglichen Temperatur und bei beschränktem Luftzutritte verbrannt wird, so verbrennt neben dem Wasserstoffe nur eine verhältnismäßig geringe Menge von Kohlenstoff, während die Hauptmenge in feinst verteilter Form als Ruß von den Verbrennungsprodukten fortgeführt wird. Läßt man diese durch Räume streichen, in welchen sich die in den Gasen schwebende Kohle absetzen kann, so erhält man sie gemengt mit Produkten der trockenen Destillation in Form von Ruß, welcher durch nachträgliches Ausglühen von den beigemengten Teerstoffen befreit werden muß, um rein schwarze Farbe zu erhalten.

Die Rußhütten.

Als eine der Grundbedingungen zur Erlangung von Ruß ist daher ein Apparat anzusehen, welcher so ein-

gerichtet ist, daß man den Luftzug ganz nach Belieben regeln kann, um einerseits dem auf Ruß zu verarbeitenden Materiale genau nur so viel Luft zuzuführen, daß es eben brennt und anderseits dem Strom der Verbrennungsgase keine zu große Geschwindigkeit zu erteilen, weil sonst mit den Verbrennungsgasen viel Ruß aus dem Apparate fortgerissen wird. Diese Grundbedingungen zur Erlangung der größtmöglichen Menge an Ruß werden von den Vorrichtungen, welche man bis nun zu dem sogenannten »Rußbrennen« verwendet, nur in sehr unvollkommener Weise erfüllt, weil die »Rußhütten« nicht so beschaffen sind, daß der Luftzug so geregelt werden kann, wie es die Verhältnisse erheischen.

Die Einrichtung einer alten Rußhütte ist folgende: Die auf Kienruß zu verarbeitenden Substanzen werden auf der Sohle eines kleinen Herdes verbrannt, welcher an der Vorderseite eine mit einem Schieber versehene Tür besitzt und mit einem gemauerten Kanale von 5 bis 6 *m* Länge und einem Querschnitte von etwa 25 *cm* zur Seite in Verbindung steht. Dieser Kanal mündet in die eigentliche Rußhütte, welche entweder gemauert oder auch nur aus Holz hergestellt ist und die Größe eines gewöhnlichen Zimmers besitzt (5 bis 6 *m* zur Länge und Breite, 3 bis $3^1/_2$ *m* zur Höhe). An Stelle der Decke ist auf dieses Gemach die sogenannte Haube aufgesetzt, welche aus einer Pyramide besteht, deren Höhe gleich der Höhe des Gemaches ist, und welche aus Wollenzeug angefertigt ist. Die Spitze der Haube steht mit einer Schnur in Verbindung, die über eine Rolle läuft, es ist hierdurch möglich, die Haube zusammensinken zu lassen und wieder zu heben.

Man beginnt die Arbeit damit, daß man auf der Herdsohle Brennmaterial anzündet und eine Zeitlang bei unbeschränktem Luftzutritt fortbrennen läßt, um den gemauerten Kanal so weit anzuwärmen, daß sich darin kein Ruß in Flocken (»Flatterruß«), sondern nur jene glänzend braunschwarzen Massen, welche man als »Glanzruß« bezeichnet ansetzen können. Das Ansammeln von Flatterruß in dem

Rauchkanale wäre mit der Gefahr verbunden, daß sich bei Luftzutritt die Rußmasse sehr leicht entzünden könnte.

Nach einiger Zeit schließt man die Tür des Herdes und reguliert den Luftzug derart, daß die Flamme eine trübrote Färbung annimmt und stark qualmt. Die mit Ruß beladenen Verbrennungsgase treten in die Rußhütte und hier setzt sich an den Wänden und an der Haube Ruß ab, während die Verbrennungsgase durch das lockere Zeug, aus welchem die Haube besteht, ihren Weg ins Freie nehmen. Die Haube wird von Zeit zu Zeit gesenkt und wieder emporgezogen; dies geschieht zu dem Zwecke, den Ruß, welcher sich an der Haube angesetzt hat, abzuschütteln und den Zug der Verbrennungsgase durch das Gewebe hindurch freizuhalten.

Die Rußkammern.

Daß bei Anwendung einer Vorrichtung von der Art der Rußhütten eine Regulierung der Verbrennung und des Luftzuges unmöglich ist, bedarf kaum eines Beweises. Die Ausbeute an Ruß, welche man selbst beim Verbrennen des harzreichsten Kienholzes in einer Rußhütte erhält, ist demnach auch sehr gering. In Abb. 59 und 60 ist die Einrichtung einer von J. Bersch konstruierten Rußhütte angegeben, welche die Verarbeitung jedes Brennmateriales (Kienholz, Harzabfälle und Teer) gestattet, eine vollständige Regelung des Luftzuges und demnach auch eine entsprechende Ausbeute an Ruß ermöglicht.

Der Herd, auf welchem das Brennmaterial verbrannt wird, besteht, wenn es sich bloß um die Verbrennung von Kienholz handelt, aus einem gewöhnlichen Ziegelgewölbe; soll er zum Verbrennen von Harz dienen, so setzt man auf die Herdsohle eine flache Eisenpfanne S, welche dem geschmolzenen Harze als Behälter dient; will man Teer verbrennen, so muß neben dem Herde, in welchem die erwähnte Eisenpfanne angebracht ist, noch ein besonderer Ofen vorhanden sein, welcher zur Erwärmung des in einem Kessel befindlichen Teeres dient; ein durch einen Hahn sperrbares Rohr

führt den heißen Teer in den Rußherd, auf welchem der aus dem Rohre tropfende Teer verbrennt. Der Holzteer

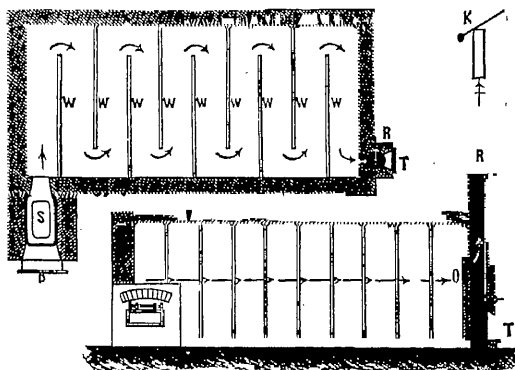
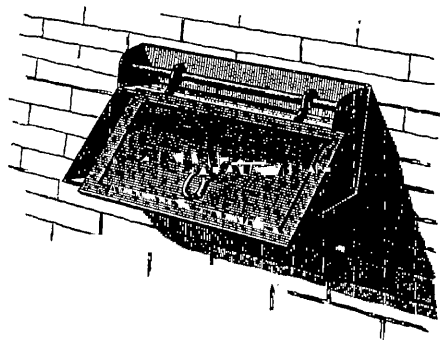
Abb. 59 und 60.

verbrennt nämlich nur dann in genügender Weise, wenn er auf eine gewisse Temperatur erwärmt ist.

Abb. 61.

Die Türe P des Heizraumes besteht aus einer Eisenplatte (Abb. 61), welche sich in horizontaler Richtung verschieben läßt und auf einem gußeisernen Hals in schiefer Stellung aufliegt. Durch Verschieben dieser Platte wird zwischen

ihr und dem Halse eine Öffnung von beliebiger Breite geschaffen und hierdurch ist eine ganz genaue Regelung der Luftmenge, welche in den Herd gelangen soll, möglich gemacht. An der Rückseite des Herdes befindet sich eine Öffnung, die mit einem kurzen, schief aufsteigenden Kanale in Verbindung steht, welcher in die Rußhütte mündet. Diese besteht aus einem gemauerten Gemache, welches 5 *m* breit und 10 *m* oder mehr lang und 3 *m* hoch ist und dessen Fußboden aus Zement angefertigt sein soll, während die vertikalen Wände bloß aus mit gewöhnlichem Mörtel rauh verputztem Mauerwerk bestehen und die Decke aus Holz angefertigt ist.

Durch vertikale Querwände W, welche aus ungehobelten rauhen Brettern zusammengesetzt sind, eine Länge von 4 *m* haben und voneinander 1 *m* abstehen, wird die Rußkammer in Abteilungen zerlegt; dadurch werden die Verbrennungsprodukte, welche aus dem Herde in die Kammer gelangen, gezwungen, einen langen Weg zurückzulegen, wobei sich der in ihnen schwebende Ruß an den rauhen Flächen der Wände ablagert. Aus der letzten Abteilung führt eine Öffnung in einen Schornstein R von etwa 12 *m* Höhe; der unten eine kleine dichtschließende Tür T aus Eisen und oben eine genau zu regulierende Klappe K besitzt, welche mittels eines Zuges gehoben oder gesenkt werden kann.

Will man diese Rußhütte in Gang setzen, so bringt man das zu verarbeitende Material in größerer Menge auf die Herdsohle und trägt durch die Türe des Schornsteines trockenes Stroh ein, setzt dieses in Brand, schließt die Türe des Schornsteines und entzündet auch gleichzeitig das Rußmaterial. Durch das Verbrennen des Strohes entsteht in dem Schornstein, sowie in der ganzen Rußkammer ein lebhafter Luftzug und nun nehmen die Feuergase ihren Weg zwischen den Scheidewänden nach dem Schornstein. Sobald aus demselben oben dichter Qualm hervordringt, stellt man die Platte des Schiebers so, daß der aus dem Schornstein entweichende Rauch so schwach als möglich wird und die Flamme auf dem Herde trübrot erscheint; gleich-

zeitig reguliert man die Klappe auf dem Schornsteine in entsprechender Weise.

Ist der Apparat einmal im Gang, so kann man ihn sich selbst überlassen und braucht nur dafür Sorge zu tragen, daß auf dem Herde genügend Brennmaterial vorhanden ist. Will man die Operation unterbrechen, so schließt man die Platte der Heiztüre und nach ihr die Klappe auf dem Schornstein. Nach einer halben Stunde werden beide wieder geöffnet, um durch den so neuerdings hergestellten Luftzug alle noch in der Rußkammer befindlichen Verbrennungsgase zu entfernen. Der in der Rußkammer an den Wänden und dem Boden angesammelte Ruß wird mit einem weichen langhaarigen Besen abgestreift und gesammelt, worauf man sogleich wieder mit dem Rußbrennen beginnen kann.

Der in den Rußhütten gesammelte Ruß ist braunschwarz und gibt, wenn man ihn auf Papier streicht, einen glänzenden Streifen; er besteht zwar der Hauptmasse nach aus Kohlenstoff, welchem aber immer eine gewisse Menge von ölartigen Produkten der trockenen Destillation beigemengt ist. Um ihn von den letzteren zu befreien, muß man den Ruß ausglühen. Die Kienrußbrenner tun dies in der Weise, daß sie ein mit Ruß gefülltes Faß in die Erde graben, mit einer runden Stange in die Mitte der Rußmasse einen zylindrischen Schacht bohren und in diesen einen Ballen Werg werfen, welcher mit Terpentinöl getränkt und angezündet wird. Nachdem der Deckel lose auf das Faß gelegt wurde, überläßt man dieses durch mehrere Tage sich selbst und nun verbrennen die Teerprodukte zum Teil, zum Teil verflüchtigen sie sich. Bei diesem rohen Verfahren geht aber auch eine sehr große Menge von Ruß durch Verbrennen verloren und die Gewichtsverminderung der Masse beträgt bisweilen 25%.

Das allein zweckmäßige Verfahren, den Ruß auszuglühen, besteht darin, ihn in eisernen, an einem Ende geschlossenen Röhren zu füllen, diese durch Deckel, in deren Mitte ein kleines Loch angebracht ist, zu schließen und in einem Ofen in der Weise auszuglühen, daß zuerst das ge-

schlossene Ende des Rohres erhitzt wird und das Glühen allmählich gegen den Deckel hin fortschreitet. Die Produkte der trockenen Destillation verflüchtigen sich hierbei vollständig und der Ruß bleibt tiefschwarz gefärbt zurück.

XI.

Die Fabrikation von Oxalsäure aus Holz.

Die Oxalsäure $C_2 H_2 O_4$ finden sowohl in freiem Zustande als in Form verschiedener Verbindung ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. Früher wurde dieses Produkt auf sehr kostspielige Weise, und zwar durch Oxydation von Zucker mittels Salpetersäure dargestellt; gegenwärtig wird diese Darstellungsweise der Oxalsäure nirgends mehr betrieben, weil man Methoden kennen gelernt hat, nach welchen man imstande ist, die Oxalsäure aus billigen Materialien herzustellen.

Wenn man nämlich organische Substanzen mit Alkalien erhitzt, so wird stets Oxalsäure gebildet, dabei liefern die pflanzlichen Körper eine weitaus größere Menge von Oxalsäure als die Tierstoffe. Ganz besonders sind aber die sogenannten Kohlehydrate hierfür geeignet; die Zellulose des Holzes ist aber die am billigsten zu beschaffende unter diesen Verbindungen.

Da das zur Fabrikation von Oxalsäure bestimmte Holz immer nur in sehr zerkleinertem Zustande angewendet werden kann, ergibt sich von selbst, daß man eine Fabrik zur Herstellung von Oxalsäure aus Holz am zweckmäßigsten an solchen Orten anlegen wird, wo bedeutende Mengen von Sägespänen als anderweitig nicht zu verwertender Abfall gewonnen werden, somit in der Nähe von größeren Sägewerken, und wegen des Kalkverbrauches an Orten, wo selbst gebrannter Kalk zu billigem Preis zu haben ist.

Beim Erhitzen von Zellulose, beziehungsweise Holzspänen mit ätzenden Alkalien, bilden sich sehr verschiedene Produkte, welche bis nun nur zum Teil genauer untersucht sind; namentlich entsteht neben Essigsäure, Ameisensäure und anderen organischen Säuren eine bedeutende Menge dunkelgefärbter Körper (Humuskörper). Bei höheren Temperaturen (über 200° C) werden durch die andauernde Einwirkung der Alkalien diese Körper zum größten Teil zersetzt und immer höher oxydierte Verbindungen gebildet, bis schließlich Oxalsäure entstanden ist, welche man durch Abkühlen der Schmelzmasse im richtigen Momente in Verbindung mit den Alkalien gewinnen kann. Steigert man die Temperatur der schmelzenden Masse noch höher, so wird auch die Oxalsäure oxydiert und in Wasser und Kohlensäure zerlegt; die überhitzte Schmelze enthält keine oxalsauren, sondern nur kohlensaure Salze.

Die Einhaltung der richtigen Temperaturgrenzen beim Erhitzen der Sägespäne mit Alkalien ist daher eine der Hauptbedingungen zum Gelingen der Operation; merkwürdigerweise nimmt aber auch die Art des angewendeten Alkali hierauf einen sehr wesentlichen Einfluß. Erhitzt man nämlich Sägespäne mit Kalihydrat, so erzielt man viel größere Ausbeuten an Oxalsäure als bei Anwendung von Natronhydrat, eine sehr merkwürdige Tatsache, weil diese beiden Alkalien sonst in bezug auf ihre chemische Wirkung die größte Ähnlichkeit miteinander haben. Wenn man aber Gemenge aus Kali- und Natronhydrat auf Sägespäne wirken läßt, so erhält man bei Einhaltung der richtigen Temperaturen eine Ausbeute an Oxalsäure, welche jener, die man unter Anwendung von Kalihydrat allein erzielt, fast gleichkommt.

Über die Einwirkung der beiden Alkalien auf Sägespäne liegt eine sehr lehrreiche Untersuchung von Thorn vor, welche für die Durchführung der Arbeit im großen Maßstabe von solcher Wichtigkeit ist, daß man sie als die Grundlage eines zweckmäßigen Betriebes ansehen kann, und wir führen die Ergebnisse derselben nachstehend in Kürze an.

Durch Erhitzen von Sägespänen (die Art des Holzes, von welchem die Späne stammen, ist von keinem wesentlichen Einflusse auf die Ausbeute) mit Natronhydrat wurde erhalten:

Temperatur in Grad C	Gewichtsmenge Sägespäne	Natron	Art der Erhitzung	Ausbeute an kristallisierter Oxalsäure in Prozenten
200	1	2	schalenförmiges Gefäß	36·00
240	1	2	» »	33·20
200	1	2	1-1 1/2 *cm* dicke Schicht	34·68
220	1	2	» » »	31·60
240	1	4	schalenförmiges Gefäß	42·30
240	1	4	dünne Schicht	52·14

Bei Anwendung von 10 Kalihydrat neben 90 Ätznatron geht die mit 50 Holzspänen versetzte Masse durch Braungelb in Grüngelb über, wird bei 180° C teigartig und stößt weiße Nebel aus; bei dieser Temperatur beginnt aber die Einwirkung der Alkalien eigentlich erst energisch zu werden und die Temperatur, selbst nachdem man aufgehört hat, zu erwärmen, steigt ununterbrochen bis 360° C, wobei sich die Masse stark aufbläht, brennbare Gase entwickelt und schließlich verkohlt wird. Durch Vermehrung der Menge des Kalihydrates ist es jedoch möglich, das übermäßige Steigen der Temperatur hintanzuhalten und gleichzeitig höhere Ausbeuten an Oxalsäure zu erzielen. Bei Ausführung der folgenden Versuchsreihe wurden immer zwei Teile Alkalihydrat auf einen Teil Sägespäne verwendet.

Verhältnis zwischen Kali und Natron	Temperatur Grad C	100 Teile Holz ergaben kristallisierte Oxalsäure
20 : 80	190	19·78
20 : 80	200	21·50
20 : 80	240	30·54
30 : 70	190	21·38
30 : 70	240	38·89

Verhältnis zwischen Kali und Natron	Temperatur Grad C	100 Teile Holz ergaben kristallisierte Oxalsäure
40 : 60	190	14·00
40 : 60	200	30·35
40 : 60	240—245	43·70
50 : 50	200	25·76
50 : 50	240—245	39·04
60 : 40	200	30·57
60 : 40	240—245	42·67
80 : 20	200—220	45·59
80 : 20	240	61·32
90 : 10	240	64·24
100 : 0	240—245	65·57

Da es sich herausgestellt hatte, daß beim Erhitzen der Späne in dünnen Schichten die Masse viel leichter zu behandeln ist als beim Schmelzen in Schalen und auch die Oxydation der Zellulose unter diesen Umständen rascher vor sich geht, stellte Thorn auch Versuche in dieser Richtung an und gelangte bei 1- bis $1^1/_2$-stündigem Erhitzen der oftmals umgerührten Masse zu viel reicheren Ausbeuten an Oxalsäure als bei den vorstehend angeführten Versuchen. Die Sägespäne wurden in kochende, hochkonzentrierte Laugen (von 42° Bé) eingetragen, und zwar in dem Verhältnisse, daß auf zwei Teile Alkali ein Teil Holz verwendet wurde.

Die Versuche ergaben:

Verhältnis zwischen Kali und Natron	Temperatur in Grad C	Ausbeute an kristallisierter Oxalsäure in Prozenten vom Holzquantum
0 : 100	200—220	33·14
10 : 90	230	58·36
20 : 80	240—250	74·76
30 : 70	240—250	76·57
40 : 60	240—250	80·77
60 : 40	240—250	80·08
80 : 20	245	81·24
100 : 0	240—250	81·13

Aus diesen Versuchen ergibt sich: 1. Daß das zur Bildung der Oxalsäure günstigste Verhältnis zwei Teile Alkali auf einen Teil Holz ist; 2. daß die Temperatur, bei welcher die größte Menge von Oxalsäure entsteht, etwa bei 240° C liegt und höchstens um 10° C überschritten werden darf, endlich, daß ein Alkaligemisch, welches aus 40 Gewichtsteilen Kalihydrat und 60 Gewichtsteilen Natronhydrat besteht, die Entstehung von fast ebensoviel Oxalsäure veranlaßt als reines Kalihydrat.

Auf Grund dieser Versuche ist eine große Anzahl von Patenten zur Darstellung von Oxalsäure aus Holz genommen worden, wobei jedoch keines derselben eine besondere Abweichung von den eben angeführten Normalsätzen zeigt; wenn man nach den folgenden Angaben arbeitet, wird man stets ein günstiges Resultat erhalten.

Man beginnt die Arbeit mit der Darstellung der Laugen, indem man Pottasche und Soda in solchen Mengen mischt, daß nach dem Ätzendmachen der Laugen das Verhältnis zwischen Kalihydrat und Natronhydrat wie 40:60 steht. Das Gemisch der beiden Salze wird in der etwa achtfachen Wassermenge gelöst und durch Kochen mit gelöschtem Kalk in einer eisernen Pfanne ätzend gemacht. Nach dem Absitzen des sich hierbei bildenden kohlensauren Kalkes läßt man die Lauge in eine andere Eisenpfanne fließen, in welcher sie bis zum spezifischen Gewichte 1·3 bis 1·4 eingedampft wird.

Die Sägespäne, welche in Arbeit genommen werden sollen, müssen durch Sieben von größeren Holzstücken befreit sein, und man mengt diese mit so viel Ätzlauge, daß auf einen Gewichtsteil Sägespäne zwei Gewichtsteile Alkali verwendet werden. Da es wichtig ist, daß die ganze Holzmasse gleichförmig von der Lauge durchtränkt werde, wählt man die Konzentration der Lauge so, daß nach gehöriger Mengung der Späne mit der Flüssigkeit diese vollständig aufgesaugt werde, und bringt die Masse sogleich in die Gefäße, in welchen das Erhitzen vorgenommen werden soll.

Weil die Ausbeute an Oxalsäure am reichlichsten ausfällt, wenn man die Masse in dünnen Schichten ausbreitet, so wird es zweckmäßig sein, zur Erhitzung derselben sehr flache Schalen mit etwa 2 *m* Durchmesser und 5 *cm* hohem Rande anzuwenden, in diesen die Masse $1^1/_2$ bis 2 *cm* hoch auszubreiten und durch ein mechanisches Rührwerk beständig umzuwenden, so daß bei jedesmaligem Umgange des Rührwerkes die Masse von der Schale abgehoben wird und wieder auf sie zurückfällt.

Da es von der größten Wichtigkeit ist, die Temperatur der ganzen Masse bis auf 240° C zu bringen, aber nicht über dieses Maß hinaus gehen zu lassen, ist es angezeigt, die Pfannen nicht durch freies Feuer, sondern bloß durch die heißen, von einer Feuerung abziehenden Gase zu erwärmen. Man kann dies dadurch erreichen, daß man eine Feuerung anlegt, welche durch Kanäle mit einem niederen Raum, dessen Decke durch die Pfannen gebildet wird, in Verbindung steht; in jedem Kanale muß ein sorgfältig gearbeiteter Registerschieber angebracht sein, welcher es ermöglicht, den Zutritt der Feuergase zu regulieren oder ganz abzusperren. Bei Anwendung einer solchen zweckmäßig konstruierten Vorrichtung ist es mit gar keinen Schwierigkeiten verbunden, die Temperatur der Masse innerhalb der festgesetzten Grenze zu erhalten.

Die mit Lauge durchtränkten Holzspäne werden mittels flacher Schaufeln auf die Pfannen gebracht, ausgebreitet, das Rührwerk in Gang gesetzt und gleichzeitig die Pfanne durch Öffnen des Registerschiebers erwärmt. Anfangs verdampft nur Wasser und die Masse färbt sich immer dunkler, bis sie tiefbraun geworden ist, gleichzeitig beginnt die Entwicklung eines eigentümlichen Geruches; bei Erreichung der Temperatur von etwa 180° C fängt die Masse an, wieder heller zu werden und nimmt eine grünlich-gelbe Farbe an; man steigert nun die Temperatur nur sehr allmählich bis zu 240° C und erhält die Masse so lange bei derselben, bis man an einer ausgehobenen Probe keine Holzteilchen mehr erkennen kann, worauf man den Registerschieber schließt, die

Schmelze mit flachen Schaufeln aushebt und erkalten läßt oder — was zweckmäßiger ist — sogleich in heißem Zustande verarbeitet.

In diesem Falle wirft man die Schmelze in einen Kessel, in welchem sich erwärmtes Wasser befindet; die heiße Masse löst sich rasch und erwärmt die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden; man erwärmt dann noch so lange, bis die Lösung die Konzentration von 38° Bé erreicht hat, und läßt sie in flache Kristallisiergefäße ablaufen, in welchen sich bei rascher Abkühlung der größte Teil des oxalsauren Natrons abscheidet, während nur sehr wenig dieses schwerlöslichen Salzes neben kohlensaurem Kali, Kali- und Natronhydrat und Humuskörpern in der Flüssigkeit gelöst bleiben.

Um die Kristalle des oxalsauren Natrons von der Mutterlauge zu befreien, bringt man sie in einen hohen Bottich, welcher einen sogenannten falschen Boden besitzt, läßt die Mutterlauge abtropfen und verdrängt den Rest durch kaltes Wasser. Die Mutterlaugen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Rösten bei Luftzutritt von den Humuskörpern befreit und das hinterbleibende Gemisch aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron wieder ätzend gemacht.

Damit das an die Oxalsäure gebundene Natron unmittelbar wieder in der zur Verarbeitung neuer Holzmengen brauchbaren Form als Natronhydrat gewonnen wird, behandelt man das oxalsaure Natron in folgender Weise: Man löst es am zweckmäßigsten in einem durch Dampf beheizten Gefäße in sehr wenig kochendem Wasser und läßt so lange dünne Kalkmilch in die heiße, durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung erhaltene Lösung fließen, bis die Zersetzung vollendet ist, d. h. bis sich unlöslicher oxalsaurer Kalk und lösliches Natronhydrat gebildet hat.

Man berechnet die Menge des anzuwendenden Kalkes nach der Menge des in Arbeit genommenen oxalsauren Natrons; da aber beide Präparate nicht völlig rein sind, so stimmt die berechnete Menge des Kalkes nicht mit der in Wirklichkeit gebrauchten überein. Es ist aber wichtig,

keinen Überschuß an Kalk in den Niederschlag zu bringen, da man sonst bei einer späteren Operation wieder unnötigerweise ein größeres Quantum an Schwefelsäure anwenden müßte, als zur Zerlegung des oxalsauren Kalkes erforderlich ist. Man gebraucht daher die Vorsicht, sobald der größte Teil des Kalkes eingetragen wurde, wiederholt Proben zu nehmen, welche man filtriert, ansäuert und mit Chlorkalziumlösung versetzt; so lange diese noch eine Trübung in der Flüssigkeit hervorbringt, ist noch unzersetztes oxalsaures Natron vorhanden.

Man läßt dann die milchige Flüssigkeit aus dem Zerlegungsgefäße in ein anderes fließen, ruhen und zieht die klare Natronlauge von dem Niederschlage ab; letzterer wird mit Wasser ausgewaschen und das erste Waschwasser, welches noch viel Natronhydrat in Lösung hält, zu der Lauge gefügt, die weiteren Partien aber zum Auflösen neuer Mengen von roher Schmelzmasse verwendet. Der genügend ausgewaschene oxalsaure Kalk wird in eine mit Blei ausgeschlagene Kufe gebracht, mit Wasser zu einem Brei angerüht und mit der vorher berechneten Menge von Schwefelsäure, die man auf 15 bis 20 Bé verdünnt hat, angerührt. Die Menge der Schwefelsäure wird entsprechend der Menge des zur Zersetzung angewendeten Kalkes berechnet; wenn man auf einen Teil des Kalkes zwei Teile Schwefelsäure nimmt, so überwiegt die Menge der Schwefelsäure jene des Kalkes und man erhält eine Lösung von Oxalsäure, in welcher freie Schwefelsäure enthalten ist. Trotzdem ist es zweckmäßig, in dieser Weise zu arbeiten, weil der Überschuß an Säure befördernd auf die Zersetzung des oxalsauren Natrons einwirkt und die Schwefelsäure bei einer späteren Operation wieder nutzbar gemacht wird.

Um die Zerlegung des oxalsauren Natrons zu beschleunigen, läßt man aus einem engen Bleirohre, welches bis auf den Boden des Zerlegungsgefäßes reicht, fortwährend Dampf einströmen, welcher die festen Körper beständig in der Flüssigkeit suspendiert erhält und durch die Erwärmung auch die Zerlegung beschleunigt. Nach Zusatz der Gesamt-

menge der Schwefelsäure läßt man die Flüssigkeit ruhen, zieht nach dem Absitzen des Gipses die Lösung von Oxalsäure ab und wäscht den Gips auf einem bleiernen Trichter, der mit einem Leinentuche ausgelegt ist, mit Wasser aus und fügt das erste Waschwasser zu der Oxalsäurelösung; den Rest verwendet man an Stelle von reinem Wasser, um bei einer neuerlichen Zerlegung den oxalsauren Kalk aufzuschlämmen. Der hinterbleibende Gips ist ein vorzügliches Düngemittel für Kleefelder, kann aber auch, da er sehr rein ist, entwässert und als sogenannter Stukkaturgips verwertet werden.

Die Lösung der Oxalsäure wird in einer flachen Bleipfanne, die auf einem Sandbade steht, welches durch freies Feuer erwärmt wird, oder zweckmäßiger durch Dampfheizung so weit konzentriert, daß sie im Sommer 15, im Winter 10° Bé zeigt, und bis auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, wobei sich der in ihr gelöste Gips in Kristallen abscheidet. Die von dem Gips getrennte Flüssigkeit wird dann weiter bis auf 30° Bé eingedampft und in bleiernen flachen Gefäßen zur Kristallisation angestellt.

Die Mutterlauge, welche von den Kristallen getrennt wurde, enthält neben Oxalsäure noch die überschüssige Schwefelsäure; man bestimmt ihren Schwefelsäuregehalt und fügt sie bei einer nächsten Zerlegung von oxalsaurem Natron wieder zu — vermindert aber dann auch die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure in entsprechender Weise.

Die Oxalsäurekristalle werden mit kaltem Wasser abgespült, um die anhängende Mutterlauge zu beseitigen und dann durch Auflösen in kochendem Wasser und rasches Erkaltenlassen der Lösung — damit sich nur kleine Kristalle bilden — gereinigt. Das so erhaltene Präparat ist für alle technischen Zwecke rein genug, weil es neben sehr geringen Mengen von Schwefelsäure nur noch eine ebenfalls sehr kleine Menge von oxalsaurem Natron oder Kali enthält.

An Stelle von Alkalien kann die Darstellung der Oxalsäure aus Zellulose auch unter Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel geschehen.

Ein anderes Verfahren, angegeben von A. Droste, D. R. P. Nr. 199.583 benützt zur Darstellung von Oxalsäure Permanganat. Die bei der Einwirkung alkalischer Permanganatlösungen auf Zellulose zunächst entstehende Oxalsäure geht unter dem Einflusse des Oxydationsmittels allerdings schließlich in Kohlensäure über, kann aber vor dieser Oxydation geschützt werden, wenn man entweder Permanganat in sodaalkalischer Lösung oder Manganat in ätzalkalischer Lösung bestimmter Konzentration anwendet, bei der sich die Oxalate ausscheiden. Die Oxydation vollzieht sich dann schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und soll Ausbeuten liefern, die jene noch übertreffen, die man durch das Schmelzverfahren mit Ätzalkalien erhält.

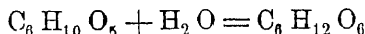
Dieses Verfahren von Droste wird folgendermaßen ausgeführt: Holzwolle, Sägespäne, zerkleinerte Holz- oder Papierabfälle 2c. werden etwa mit der 50fachen Gewichtsmenge einer Natriumkarbonatlösung vom spezifischen Gewichte 1·04 bis 1·1 oder einer Ätzkalilösung vom gleichen spezifischen Gewichte übergossen und unter kräftigem Rühren mit der nötigen Menge gepulverten Permanganats oder Manganats versetzt, die vorher durch eine Vorprobe ermittelt werden muß, weil der Zellulosegehalt des Ausgangsmateriales niemals gleich ist. Beim Einrühren des Oxydationsmittels steigert sich die Temperatur. Überläßt man das Gemisch lange genug sich selbst, so bildet sich Oxalsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch beschleunigt Erwärmen den Oxydationsprozeß. Man läßt das Gemisch zweckmäßig zunächst 12 bis 20 Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen und erhält es dann einige Zeit unter andauerndem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers auf Wasserbadtemperatur.

XII.

Die Fabrikation von Äthylalkohol aus Holz.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß sich viele der sogenannten Kohlehydrate durch Einwirkung verschiedener Körper in gärungsfähigen Zucker umwandeln lassen, welcher dann weiter durch die »geistige Gärung« in Alkohol übergeführt werden kann. Besonders leicht ist diese Umsetzung mit Stärkemehl zu bewirken, welches schon durch die Einwirkung von Wasser bei Temperaturen, die über 100° C liegen, sonach unter Druck zum großen Teil in Zucker umgewandelt wird. Die Entstehung von Zucker aus Stärkemehl geht jedoch am leichtesten durch die Einwirkung der Diastase vor sich, das ist eines Fermentes, welches sich im keimenden Getreide (Malz) ausbildet und tatsächlich wird in den Gärungsgewerben der zu vergärende Zucker durch Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl dargestellt (Bierbrauerei, Branntweinbrennerei).

In ähnlicher Weise wie die Diastase wirken stark verdünnte Säuren auf das Stärkemehl ein; ein Teil des Stärkemehles wird hierbei zuerst nur in Dextrin, ein Zwischenprodukt von gummiartiger Beschaffenheit, übergeführt, welches dann langsam in Zucker übergeht. Der sogenannte Stärkezucker, Traubenzucker oder Kartoffelzucker des Handels wird in der angegebenen Weise bereitet. Er enthält selten über 70% Zucker, der Rest besteht aus verschiedenen Umsetzungsprodukten des Stärkemehles, welche nicht Zucker, daher auch nicht fähig sind, in Alkoholgärung überzugehen.

Da die Zellulose, der Hauptbestandteil des Holzes, ebenfalls in die Gruppe der Kohlehydrate gehört, war es sehr naheliegend, ihre Umwandlung in Zucker zu versuchen. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Zellulose identisch mit dem Stärkemehl und es handelt sich in beiden Fällen bloß um die Aufnahme von einem Molekül Wasser, um Stärke oder Zellulose in gärungsfähigen Zucker überzuführen:

$$C_6 H_{10} O_5 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6$$
Stärke oder Zellulose + Wasser = Zucker, Dextrose.

Während aber bei der Stärke diese Wasseraufnahme schon durch Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, eventuell durch Einwirkung des Fermentes Diastase stattfindet, verhält sich Holz, beziehungsweise reine Zellulose gegen beide Faktoren vollkommen indifferent und das einzige Mittel, die Zellulose wirklich in Zucker umzuwandeln, bleibt die Anwendung von verdünnten Säuren bei höherer Temperatur. Wie oben angedeutet, erfordert aber schon die Anwendung der Säuren auf das leicht veränderliche Stärkemehl ein länger andauerndes Kochen, um die Umsetzung herbeizuführen — bei Verarbeitung von Zellulose steigern sich die Schwierigkeiten, welche sich der Umwandlung entgegenstellen, in sehr bedeutendem Maße und sie sind bei der Verwendung von Holz noch größer, weil es sich in diesem Falle auch noch darum handelt, die sogenannte »inkrustierende Substanz« in Lösung zu bringen, ehe die Einwirkung der Säure auf die Zellulose beginnen kann.

Das älteste in dieser Richtung bekannt gewordene Verfahren der Spiritusdarstellung ist das von Braconnot angegebene, es gründet sich auf folgende Tatsache: Bringt man völlig trockene Zellulose oder Holz im Zustande feiner Verteilung mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen, wobei man Erhitzung vermeidet, so verwandelt sich das Holz in einen Brei, welcher nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt wird. Nachdem man die Säure durch Zusatz von Kalk neutralisiert hat, kann die Flüssigkeit in Gärung versetzt werden und man gewinnt aus der vergorenen Flüssigkeit durch Destillation gewöhnlichen Alkohol.

Bei Versuchen im kleinen erhielt man aus reiner Zellulose (alter Leinwand) etwas weniger als die Hälfte an Spiritus, welche man der Rechnung nach erzielen könnte, wenn man Holz, auch im Zustande sehr feiner Verteilung, als Mehl anwendet, so ist die Ausbeute noch weit kleiner.

Dieser Umstand würde übrigens nicht ins Gewicht fallen, weil das Holz ein geringwertiges Rohmaterial ist; es sind andere Übelstände, welche sich der Durchführung dieses Verfahrens im großen entgegenstellen, und diese liegen hauptsächlich in dem hohen Preise der Schwefelsäure. Man benötigt dem Gewichte nach ebensoviel Schwefelsäure als Holz, außerdem noch ein der Schwefelsäure entsprechendes Quantum an Kalk zur Neutralisation, die Gestehungskosten des Holzspiritus werden hierdurch sehr große.

Aber auch hiervon ganz abgesehen, ist dieses Verfahren im großen kaum durchführbar, weil das vollkommene Trockensein des Holzes, welches eine wesentliche Bedingung des Gelingens ist, nicht leicht zu erzielen ist; enthält das Holz auch nur etwas Feuchtigkeit, so erwärmt sich der aus dem Holze und der Schwefelsäure entstehende Brei so stark, daß der sich bildende Zucker sogleich verkohlt wird. Aber auch bei Anwendung von ganz trockenem Holze läßt sich das übermäßige Steigen der Wärme nur hintanhalten, wenn man mit sehr kleinen Mengen arbeitet — bei der Verarbeitung von Hunderten von Kilogrammen auf einmal, wie dies in der Praxis geschehen müßte, wäre die Erhitzung unvermeidlich.

Durch lang andauerndes Kochen von Holz mit verdünnten Mineralsäuren kann ein Teil der Zellulose in Zucker übergeführt werden und man hat dieses Verfahren in mehrfacher Weise modifiziert und in großem Maßstabe angewendet; eine große Zahl von Patenten ist in dieser Richtung genommen worden, jedoch hat bis nun noch keine Fabrik bleibend Spiritus aus Holz dargestellt.

Nach dem Verfahren von Zetterlund wurden Sägespäne unter schwachem Druck stundenlang mit Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit neutralisiert und in gewöhnlicher Weise zur Vergärung gebracht. Es wurden die Sägespäne mit 8% ihres Gewichtes an Salzsäure unter einem Druck von 0·16 *kg* pro Quadratzentimeter gekocht; nach 8 Stunden enthielt die Flüssigkeit 3·33% Zucker (Dextrose), nach 11 Stunden 4·48%, und diese Menge entsprach 19·67%

vom Gewichte der angewendeten Sägespäne. Die aus 9 Zentnern erhaltene Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit der aus 20 Pfund bereiteten Hefe in Gärung versetzt und ergab 3477 Literprozent Alkohol.

Payen führte seine Versuche über Alkoholgewinnung aus Holz in der Weise aus, daß er Scheiben aus Fichtenholz von 1 *cm* Stärke mit Salzsäure kochte, die Flüssigkeit neutralisierte und vergären ließ. Es wurden 500 *g* des Holzes mit 2 *l* 10%iger Salzsäure durch 10 Stunden gekocht und dann erhielt die Flüssigkeit 105 *g* Dextrose = 21·1% vom Gewichte des trockenen Holzes.

In gleicher Weise arbeiteten Bachet und Machard, welche das zu Scheiben zerschnittene Holz mit verdünnter Salzsäure kochen, die Zuckerlösung vergären lassen und den nach der Behandlung des Holzes mit Salzsäure hinterbleibenden Rückstand zur Fabrikation von Holzstoff »Zellulose« verwenden.

Die Neutralisation der Flüssigkeit soll durch Zusatz von kohlensaurem Kalk erfolgen und es entsteht in diesem Falle Chlorkalzium, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und angeblich keinen störenden Einfluß auf die Vergärung nimmt. Mit Rücksicht auf die sehr große Empfindlichkeit der Hefepflanze gegen Salze erscheint es von vornherein kaum glaublich, daß die Gegenwart einer so bedeutenden Menge von Chlorkalzium in der Flüssigkeit keine nachteilige Wirkung auf die Vergärung äußere. In der Tat bewiesen die vom Verfasser dieses Werkes angestellten Versuche die Richtigkeit dieser Annahme, indem es in keinem Falle gelang, den in der neutralisierten Flüssigkeit vorhandenen Zucker vollständig zu vergären. Nachdem die Chloride aller Metalle, deren Verbindungen im großen zur Neutralisation der freien Säure angewendet werden könnten, in Wasser leicht löslich sind, so stellt sich hierdurch der Anwendung von Salzsäure zum Zwecke der Überführung in gärungsfähigen Zucker ein sehr großes, nach der gegenwärtigen Sachlage kaum zu überwältigendes Hindernis entgegen.

Um dem nachteiligen Einflusse, welchen die Gegenwart des Chlorkalzium auf die Vergärung ausübt, auszuweichen, hat man den Versuch gemacht, die Salzsäure durch Schwefelsäure zu ersetzen, und erhält dann eine Zuckerlösung, in welcher die vorhandene Schwefelsäure durch Zusatz von Kalk in Gips übergeführt wird, der sich seiner geringen Löslichkeit wegen fast vollständig aus der Flüssigkeit abscheidet; die kleine Menge von Gips, welche in Lösung bleibt, nimmt keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Gärung.

Man wendet zur Umwandlung der Holzfaser in Zucker eine Flüssigkeit an, deren Schwefelsäuregehalt 1—1$\frac{1}{2}$% beträgt, und kocht das in sehr feine Späne verwandelte Holz unter Anwendung sehr hohen Druckes in kupfernen Gefäßen durch zehn Stunden, neutralisiert die Flüssigkeit mit Kalk und erzielt schließlich eine Flüssigkeit, welche dunkelbernsteingelb gefärbt ist und durch Zusatz von Hefe zur Vergärung gebracht werden kann.

Der Rückstand in den Kochgefäßen bildet eine braune Masse, welche ähnlich wie Schnupftabak aussieht; bringt man Teilchen dieses Rückstandes unter das Mikroskop, so bemerkt man deutlich, daß sie aus unveränderter Holzmasse bestehen, auf deren Oberfläche dunkelgefärbte Stoffe — Humuskörper — abgelagert sind.

Außer den aufgezählten, älteren Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Holz besteht noch eine ansehnliche Anzahl neuerer und es vergeht kein Jahr, in dem nicht abermals derartige Verfahren patentiert werden. Sie laufen alle auf das gleiche hinaus: auf die Umwandlung der Zellulose in gärungsfähigen Zucker durch Einwirkung von Säuren, nur die Bedingungen, unter denen dies geschieht, sind verschieden, ebenso die Verfahren, die zur Abstumpfung der Säure und zur Vergärung der Maische eingeschlagen werden.

Die Besprechung aller dieser Verfahren können wir unterlassen, weil keines derselben einen praktischen Erfolg verspricht. Denn die Ausbeuten an Alkohol sind so gering

und die aufgewendeten Kosten für Chemikalien, Apparate usw. so hoch, daß trotz des immer ins Treffen geführten geringen Wertes des Ausgangsmateriales, des Holzes, an eine Rentabilität und Konkurrenz mit der Darstellung des Alkohols aus Stärke nicht gedacht werden kann.

Es ist auch nicht anzunehmen, daß das Problem, Alkohol aus Zellulose herzustellen, jemals in solcher Form gelöst werden wird, daß es sich für die Praxis eignet. Die Ursache liegt in letzter Linie darin, daß sich die Ausbeute an Dextrose, also an gärungsfähigem Zucker nicht über ein gewisses, geringes Maß steigern läßt. Denn es entstehen bei der Spaltung der Zellulose durch Säuren nicht, wie bei der Stärke, bloß Hexosen, also Zuckerarten mit sechs Kohlenstoffatomen, die gärungsfähig sind und bei der Gärung Äthylalkohol liefern, sondern auch — und zwar in ziemlich ansehnlicher Menge — Zuckerarten mit fünf Kohlenstoffatomen, Pentosen, die sich durch die Wirkung der Hefe nicht in Kohlensäure und Alkohol spalten lassen. Wohl aber reduzieren diese Zuckerarten gleich den Hexosen die Fehlingsche Lösung und dies hat wohl viele Erfinder zu der Meinung veranlaßt, es sei ihnen die Verzuckerung der Zellulose gelungen. Wir haben in der Neuauflage diesen Abschnitt überhaupt nur deshalb wieder aufgenommen, um endlich vor weiteren Versuchen auf diesem unfruchtbaren Gebiete abzuhalten. Die Darstellung von Spiritus aus Holz ist heute ebenso unrentabel und praktisch unmöglich, wie die aus einem anderen »wertlosen« Rohmateriale, dem Torf.

XIII.

Die Fabrikation von Zellulose aus Holz.

Das Papier besteht bekanntlich aus sehr reiner Zellulose. Man wendete früher ausschließlich Leinenlumpen zur Darstellung an, weil sie die Zellulose in sehr reiner Form

enthielten. Mit dem steigenden Verbrauch an Papier nahm der Preis der Leinwandlumpen fortwährend zu und es wäre überhaupt nicht mehr möglich gewesen, den Papierbedarf ausschließlich durch die nur in beschränktem Maße zu Gebote stehenden Leinenlumpen zu decken. Es war daher begreiflicherweise das Streben der Chemiker darauf gerichtet, die in großen Mengen zur Verfügung stehende Zellulose, welche nicht gerade von der Leinenfaser abstammt, in solche Form zu bringen, daß sie für die Zwecke der Papierfabrikation geeignet wird.

Der Holzstoff.

Als man sehr verschiedene Pflanzenstoffe, namentlich Stroh, mit mehr oder weniger günstigem Erfolg in eine Masse verwandelt hatte, welche zur Papierbereitung tauglich erschien, mußte sich das Augenmerk der Chemiker auch dem Holze zuwenden, welches ja Zellulose in größter Menge enthält; nach dem wahrscheinlich zuerst von Völter angewendeten Verfahren wird das Holz einfach durch mechanische Kraft, durch Andrücken an einen schnell rotierenden Schleifstein in feine Fasern zerrissen, diese durch Schlämmen und Mahlen von den gröberen Bestandteilen befreit und in Pressen entwässert.

Man erhält nach diesem Verfahren nichts weiter als stark zerfasertes Holz; die einzelnen Gefäßbündel sind von inkrustierender Materie oder Lignin umgeben und infolgedessen ist der sogenannte »Holzstoff« nur als Beimischung zu Papierstoff, welcher aus reiner Zellulose besteht, oder für sich allein zur Darstellung ordinärer Papiere brauchbar.

Wenn man Holz der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf aussetzt, so wird es, nachdem der Dampf einige Zeit gewirkt hat, sehr biegsam (auf dieses Verhalten gründet sich die Fabrikation von Möbeln aus gebogenem Holze) und nach länger andauernder Einwirkung des Dampfes äußert sich seine lösende Kraft in bedeutender Weise: das Holz gibt an das Wasser einen großen Teil der in ihm

enthaltenen Extraktivstoffe ab und der Zusammenhang der Gefäßbündel wird stark gelockert, so daß sich gedämpftes Holz leichter schleifen läßt als ungedämpftes und auch Fasern von etwas größerer Länge ergibt als dieses. Man kann daher aus Holzstoff, welcher nach diesem Verfahren dargestellt wurde, sogleich braunes Pack- und Tapetenpapier und sehr feste Pappen anfertigen.

Ein Umstand, welcher aber der Anwendung des Holzstoffes zur Darstellung besserer Papiersorten ganz besonders im Wege steht, liegt in der Unmöglichkeit, den Holzstoff derart zu bleichen, daß er völlig weißes Papier liefert. Chlor, bekanntlich das kräftigst wirkende unter allen Bleichmitteln, erteilt dem Holzstoff mancher Hölzer eine ins Rötliche neigende Färbung, ohne jedoch die eigentlich bräunliche Färbung der Holzmasse ganz verschwinden zu lassen.

Nachdem man zu der Einsicht gelangt war, daß die Gegenwart der inkrustierenden Substanz die Ursache der beschränkten Verwendbarkeit des Holzstoffes in der Papierfabrikation sei, richteten sich die Bestrebungen der Chemiker darauf, Verfahren aufzufinden, nach welchen es möglich ist, die Zellulose der Holzfaser von der inkrustierenden Substanz zu befreien und sie hierdurch zu einem Materiale zu machen, welches für die Papierfabrikation ebenso brauchbar ist, wie die in der Leinenfaser enthaltene Zellulose.

Da jedes Holz Zellulose und inkrustierende Substanz enthält, könnte man auch jede Holzgattung zur Darstellung von Zellulose verwenden; tatsächlich kommen aber bis nun nur einige wenige Baumarten zur Fabrikation von Zellulose in Anwendung, und zwar solche, welche ein weißes, nicht sehr festes Holz haben, dessen Gefäßbündel regelmäßig liegen, daher leicht voneinander getrennt werden können und lange Fasern ergeben. Je länger diese einzelnen Fasern sind, desto flockiger und weicher erscheint die Zellulose und ein desto festeres Papier läßt sich aus ihr darstellen.

Unter den in Europa in großen Beständen vorkommenden Holzarten erfüllen die Nadelhölzer die vorstehend angegebenen Bedingungen am besten, auch dürfte sich das

lockere Holz der Erlen und Pappeln zur Darstellung von Zellulose verwenden lassen. Die Versuche, aus den bei uns heimischen Laubhölzern, namentlich aus Buchenholz, Zellulose darzustellen, fallen nicht besonders günstig aus; diese Hölzer ergeben eine kurzfaserige, daher wenig wertvolle Zellulose, deren Bleichung viele Mühe verursacht, auch ist die Ausbeute in quantitativer Beziehung viel geringer als aus Nadelholz.

Die Darstellung von Zellulose mittels Ätznatron.

Wenn man Holz mit ätzenden Alkalien behandelt, so erfolgt die vollständige Auflösung der inkrustierenden Substanz, sowie Verseifung der vorhandenen Harze, und man hat dann nichts weiter zu tun, als das Alkali auszuwaschen, um sofort Zellulose vor sich zu haben.

Das Hauptmoment, welches der Zellulosefabrikation mittels Ätznatron allgemein Eingang verschaffte, war die Möglichkeit, das Ätznatron immer von neuem zu verwenden, so daß sich die Materialkosten der Fabrik bloß auf die Beschaffung des in Zellulose umzuwandelnden und zur Beheizung bestimmten Holzes, Nachschaffung des während der Fabrikation verloren gehenden Natrons und der zur Umwandlung des kohlensauren Natrons in Ätznatron nötigen Kalkmenge beschränken.

Die Arbeiten, welche bei der Fabrikation von Zellulose mit Ätznatron ausgeführt werden müssen, zerfallen in die folgenden Hauptoperationen:

1. Zerkleinerung des Holzes durch mechanische Kraft,
2. Kochen der Holzstücke mit Ätznatron unter hohem Drucke,
3. Auslaugung der Rohzellulose mit Wasser,
4. Regeneration der von der Rohzellulose getrennten Laugen zu Ätznatron.

Die Zerkleinerung des Holzes wird unter Anwendung verschieden konstruierter Apparate vorgenommen und es handelt sich eigentlich nur darum, das Holz in kleine

Klötzchen, nicht in feine Späne zu verwandeln — solche wären für diese Art der Fabrikation ganz unbrauchbar, weil sie die Zirkulation der Natronlauge in dem Kochgefäße hindern würden.

Bevor die Holzklötze in die kleinen Stücke verwandelt werden, welche in die Kocher gelangen, müssen sie einer eingehenden mechanischen Bearbeitung unterworfen werden. Zuerst wird durch rotierende Hobelmaschinen die Rinde entfernt, sodann werden mit Maschinenbohrern alle Äste sehr sorgfältig ausgebohrt und erst die so vorbereiteten Klötze in die Holzstücke verwandelt. Als zweckentsprechendste Dimensionen für die Holzstücke hat man eine Länge von etwa 20 *mm*, eine Breite von 10 *mm* und eine Dicke von 5 bis 8 *mm* gefunden.

Zur Darstellung der Holzstückchen sind zwei Maschinen erforderlich: die eine besteht aus einer sehr rasch rotierenden Vorrichtung, welche senkrecht auf die Längsachse des Holzstammes Scheiben von demselben abtrennt, die von einer zweiten Maschine, aus gerieften Walzen bestehend, zerrissen werden. Die Behandlung des Holzes mit Natronlauge muß bei höherer Temperatur erfolgen und diese Behandlung wird gewöhnlich unter hohem Druck vorgenommen, um die Holzmasse in allen ihren Teilen mit Natronlauge zu durchtränken. Die Höhe des hierbei angewendeten Druckes ist übrigens sehr wechselnd und schwankt zwischen 6 und 10 Atmosphären.

Es läßt sich nicht verkennen, daß die Anwendung eines so hohen Druckes eine sehr bedeutende Schattenseite des ganzen Verfahrens bildet, welche sich aber wohl beseitigen lassen wird. Wenn man Holz in Form sehr dünner Hobelspäne mit Natronlauge kocht, so erfolgt die Lösung der inkrustierenden Substanz schon bei gewöhnlichem Druck; in der Praxis kann man aber nicht mit Hobel- oder Sägespänen arbeiten, weil diese einerseits zu voluminös sind, anderseits, wie erwähnt, die Zirkulation der Flüssigkeit in dem Kochgefäße unmöglich machen würden. Es muß daher nach Mitteln gesucht werden, durch deren Hilfe es möglich er-

scheint, auch Holzstücke von 5 bis 8 *mm* Dicke ohne Anwendung eines hohen Druckes mit Natronlauge zu imprägnieren.

Das Verfahren von Keegan ist ein solches, welches auf die Erreichung dieses Zweckes abzielt; das Holz wird in einem allseitig geschlossenen Behälter durch einen Druck von 3½ Atmosphären mit Natronlauge imprägniert, die überschüssige Lauge abgelassen und der Inhalt des Behälters durch Dampf auf die Temperatur von 150° C gebracht, worauf die zerreiblich gewordene Masse durch Auslaugen von dem ihm anhaftenden Natron befreit und als Zellulose verarbeitet wird.

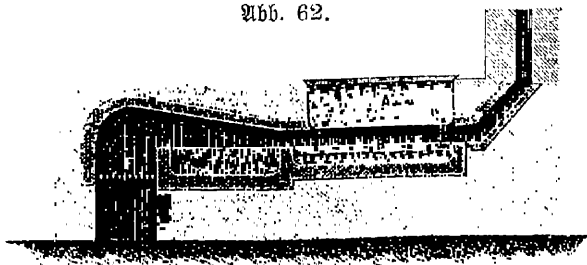
Noch zweckmäßiger erscheint es, das Gefäß durch Auspumpen luftleer zu machen und dann die Imprägnierung des Holzes mit Natronlauge vorzunehmen; jedenfalls müßte die Durchtränkung des Holzes mit der Lauge schneller und vollständiger vor sich gehen, als bei der Behandlung von Holz, dessen Hohlräume mit Luft erfüllt sind, unter einem Druck von 3½ Atmosphären.

Die Darstellung der Natronlauge.

Das Natron, welches zur Aufschließung des Holzes verwendet wird, macht der Theorie nach einen beständigen Kreislauf in der Fabrik: die Ätznatronlauge nimmt durch das Kochen mit Holz aus diesem eine große Menge organischer Substanz auf und geht zum größten Teile in kohlensaures Natron über; diese ausgenützten Laugen werden vereint mit den Waschwässern, welche beim Waschen der Zellulose gewonnen werden, zur Trockene verdampft und der Rückstand unter Luftzutritt zum Glühen erhitzt, wobei die organischen Substanzen verbrannt werden und mit fein verteilter Kohle gemengte Soda zurückbleibt, welche wieder in Ätznatron verwandelt und zur Aufschließung neuer Holzmengen verwendet wird.

Die Wiedergewinnung der Soda.

Die Wiedergewinnung der Soda aus den gebrauchten Laugen erfolgt durch Eindampfen bis zur Bildung einer halbfesten Masse und Ausglühen dieser in einem Ofen, dessen Einrichtung auf Abb. 62 ersichtlich wird. Die Pfanne A wird beständig mit Lauge gefüllt erhalten, sie wird durch die von der Feuerung F gelieferten Feuergase, welche unten hinstreichen, erwärmt, und der Inhalt dieser Pfanne kann durch das Rohr R in die eigentliche Verdampfungspfanne B abgelassen werden; die Flammen ziehen über diese Pfanne, sowie über die nebenstehende Kalzinierpfanne C weg. Wenn

Abb. 62.

der Inhalt von B so weit eingedampft ist, daß er anfängt bröcklig zu werden, bringt man ihn nach C und sucht durch beständiges Rühren mit eisernen Stangen das Zusammenbacken der Teile zu verhindern. Da in dem Raume B die Verbrennung der organischen Substanz, mit welcher die Soda gemengt ist, vor sich gehen soll, muß man dafür Sorge tragen, der Feuerung soviel Luft zuzuführen, daß sich in den über C hinstreichenden Feuergasen noch unverbrannter Sauerstoff befindet.

Damit die Verdampfung der Flüssigkeit in der Pfanne B, welche nur durch die über sie hinstreichenden Feuergase erwärmt wird, nicht zu langsam vor sich geht, hat man in dieser Pfanne Wellen mit Flügeln angebracht, die bei ihrer Umdrehung Teile der Flüssigkeit emporheben und fallen

lassen, was auf die Verdampfung einen günstigen Einfluß nimmt. Um die Verdampfung noch mehr zu beschleunigen, haben einige Konstrukteure die Einrichtung getroffen, die Flügelwellen so rasch umlaufen zu lassen, daß die Flüssigkeit in dem Verdampfungsraume zerstäubt wird. Dies ist aber aus dem Grunde unzweckmäßig zu nennen, weil durch den starken Luftzug, welcher in einem derartigen Ofen herrschen muß, eine bedeutende Menge der kleinen Flüssigkeitströpfchen in den Schornstein gerissen wird und verloren geht.

Die auf den Kalzinierherd gebrachte Masse schäumt anfänglich sehr stark, weil sie Wasser entläßt, wird dann fest und entzündet sich schließlich. Da hierbei so viel Wärme frei wird, daß die Soda teilweise schmelzen, die organische Substanz umhüllen und am Verbrennen hindern würde, ist es notwendig, im Augenblicke des Entzündens das Feuer in F sehr zu mäßigen. Zu empfehlen wäre es aber, durch ein über der Feuerung liegendes Rohr einen Luftstrom auf die in C befindliche Masse treten zu lassen, um die Verbrennung so lang als möglich zu unterhalten, ohne daß Schmelzung stattfindet. Man kann den Prozeß als beendet betrachten, wenn ein aus dem Ofen genommenes Stück der Masse keine unangenehm riechenden Dämpfe mehr entwickelt. Bei richtig geleiteter Arbeit hinterbleibt die Soda in Form einer, je nach der Menge der ihr beigemengt gewesenen organischen Substanz, grauen bis schwärzlichen Masse von bröckliger Beschaffenheit; wenn man sie in Wasser löst, so bildet sich eine dunkle Flüssigkeit, welche sich aber durch Abruhen unter Abscheidung eines zarten, aus Kohle bestehenden Pulvers vollkommen klärt.

Die Regeneration der Kocherlauge wird zumeist in mehreren Stufen durchgeführt. Man engt sie zunächst unter Verwendung von Abdampf, häufig in Vakuumapparaten bis auf 35° Bé ein und bringt sie dann erst in die Kalzinieröfen. Die Verluste an Soda werden durch Zugabe von Natriumsulfat gedeckt, dann wird die Masse ausgelaugt und mit gebranntem Kalk ätzend gemacht.

Die Apparate zur Behandlung des Holzes mit Natronlauge.

Ihrer Haupteinrichtung nach gleichen die Apparate, in welchen das Holz mit Natronlauge unter Druck behandelt wird, einem Dampfkessel, der mit den Nebenapparaten: Sicherheitsventil, Manometer usw. versehen ist; dem besonderen Zwecke entsprechend, welchem diese Kessel dienen sollen, hat man ihre Konstruktion in verschiedener Weise abgeändert und wir erwähnen hier in Kürze einige dieser Konstruktionen.

Am häufigsten sind Kocher in Anwendung, welche große Ähnlichkeit mit einem Dampfkessel haben, an welchem eine Sieberöhre angebracht ist; der Kessel ist aber so eingemauert, daß die Sieberöhre die höchste Stelle einnimmt und daß die eine Stirnwand des Kessels aus dem Ofen hervorragt. Diese Wand kann abgenommen werden und man fährt dann mittels eines auf kleinen Rädern stehenden Drahtzylinders, welcher auf niederen Schienen läuft, die Holzladung (3000 bis 4500 *kg*) in den Kocher, worauf man die Stirnwand dampfdicht aufsetzt und den Kocher mit Natronlauge so weit füllt, daß sie bis an das Sieberohr reicht. Dies hat den Zweck, die während des Kochens stark aufwallende Lauge aufzunehmen und wieder in den Kocher zurückfließen zu lassen. Nach beendeter Kochung läßt man die Lauge abfließen, beseitigt den Drahtzylinder, in welchem sich die Zellulose befindet, und ersetzt ihn durch einen anderen, der mit Holz gefüllt ist. Die Heizung erfolgt durch freies Feuer und man steigert den Druck in dem Kocher auf etwa zehn Atmosphären.

An Stelle der horizontal liegenden Kocher wendet man auch vertikal stehende an, deren Einrichtung im Prinzipe mit jenen der liegenden übereinstimmt; das Beschicken des Kochers erfolgt durch ein oben angebrachtes Mannloch, das Entleeren durch den Druck des Dampfes, indem man die gekochte Masse durch eine an der tiefsten Stelle des Kochers angebrachte Öffnung ausstoßen läßt. Als Beispiel eines

solchen vertikalen Kochers führen wir den Sinclairschen, Abb. 63, an.

Er besteht aus einem Zylinder A, welcher an beiden Enden kegelförmig zuläuft, oben ein Mannloch C zum Eintragen des Holzes, unten einen horizontalen Ansatz C_1 zum Ausfluß der gekochten Holzmasse nebst Abflußrohr b für die Lauge besitzt. In diesem sehr dickwandigen Kessel — das Kochen wird bei 14 Atmosphären Druck ausgeführt — befindet sich ein gleichgestaltetes, aber um einige Zentimeter kleineres Gefäß aus dünnem Bleche, welches zur Aufnahme des Holzes dient; der Raum zwischen beiden Kesseln ist bestimmt, die freie Zirkulation der Lauge zu gestatten. Um während des Kochens Lauge in den Kocher nachfließen lassen zu können, ist neben dem Kocher der Behälter G angebracht, von dessen Boden ein Rohr h zum Kocher führt, während ein zweites Rohr g die Wölbungen des Behälters und des Kochers verbindet, so daß in beiden Gefäßen der gleiche Druck herrscht. Da bei den großen Dimensionen, welche der Kocher besitzt, und dem bedeutenden Dampfdrucke von 14 Atmosphären, eine Explosion des Apparates nicht ausgeschlossen erscheint, sucht Sinclair die

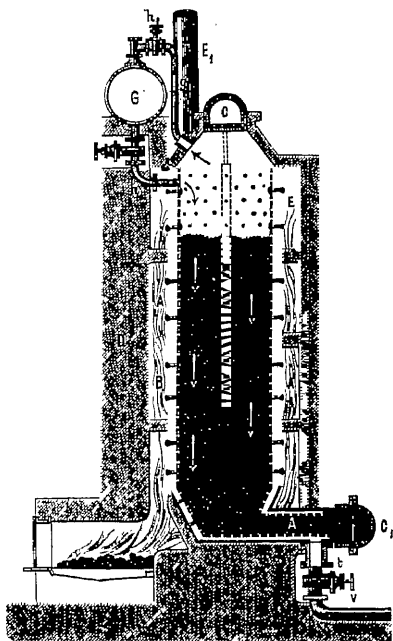



Abb. 63.

Gefahr dadurch zu vermindern, daß er den Kocher noch mit einem Zylinder umgibt und zwischen beiden Gefäßen Dampf von 6 Atmosphären Spannung zirkulieren läßt, wodurch der Druck im Kocher auf 14 — 6 = 8 Atmosphären vermindert werden soll.

Es ist begreiflich, daß der Gehalt der Lauge an Ätznatron im Verlaufe einer Kochung nicht vollständig ausgenützt wird, d. h. die als ausgenützt betrachtete Lauge enthält noch immer unverändertes Ätznatron, welches zur Bearbeitung weiterer Holzmassen dienen könnte. Um diesem Übelstande auszuweichen, hat Ungerer einen Apparat konstruiert, welcher auf einem in der chemischen Technik vielfach angewendeten Prinzipe beruht, dessen Kernpunkt darin liegt, daß das Holz durch eine gewisse Zeit mit frischer Lauge, dann mit einer solchen behandelt wird, welche schon einmal mit Holz in Berührung war, und daß sich dieser Prozeß mehrere Male wiederholt. Es wird hierdurch der doppelte Zweck erreicht, daß das Holz durch verhältnismäßig viel längere Zeit mit Lauge in Berührung bleibt und daher vollständiger aufgeschlossen wird, als bei einmaligem Auskochen und daß auch der Gehalt der Natronlauge an Ätznatron infolgedessen vollkommener ausgenützt wird.

Der Apparat besteht aus sieben aufrechtstehenden Zylindern, welche durch Röhrenleitungen derart miteinander verbunden sind, daß man nach Belieben die Flüssigkeit aus einem Zylinder in den anderen treten lassen kann. Unter jedem der Zylinder ist eine kleine Feuerung angebracht, welche aber nur soviel Wärme abzugeben braucht, daß der Inhalt des Zylinders die Temperatur beibehält, mit welcher er in denselben gelangte. Außer dieser Batterie von sieben Zylindern ist noch ein Kessel vorhanden, welcher die anzuwendende Natronlauge enthält, die soweit erhitzt wird, daß sie unter sechs Atmosphären Druck steht. Der Gang der Arbeit ist folgender:

Die Zylinder I, II, III, IV, V und VI werden mit Holz gefüllt, VII bleibt leer. Man füllt I aus dem Laugenkessel in der Weise mit Lauge, daß diese von unten eintritt,

und läßt sie eine Stunde lang auf das Holz wirken, worauf man die Verbindung zwischen I und II, und sodann von I mit dem Laugenkessel herstellt. Es wird hierdurch die in I befindliche Lauge nach II gepreßt, I mit frischer Lauge gefüllt. Nach abermals einer Stunde verbindet man II mit III, II mit I und I mit dem Laugenkessel, wodurch III mit zweimal benützter, II mit einmal benützter und I abermals mit frischer Lauge gefüllt wird. Nachdem die Lauge die Zylinder I bis VI durchlaufen hat, wird sie als ausgenützt zur Wiedergewinnung der Soda verwendet; die in I enthaltene Lauge wird (am zweckmäßigsten durch Dampf) nach II gedrückt und der Inhalt von I, welcher somit durch sechs Stunden mit sechsmal erneuerter, noch unbenützter Lauge behandelt wurde, entfernt. Der Zylinder VII, welcher mittlerweile mit Holz gefüllt wurde, wird jetzt in den Kreis einbezogen, indem während der Entleerung von I der Zylinder II an die Stelle von I, der Zylinder III an jene von II usw. tritt und der mit Holz neuerdings beschickte Zylinder I als Reservierzylinder die Stelle von VII einnimmt.

Bei Anwendung eines Apparates von der eben angegebenen Konstruktion erfolgt eine systematische Auslaugung des Holzes, indem jedes Holzteilchen durch sechs Stunden der Einwirkung von noch unausgenützten Laugen ausgesetzt ist, und es erscheint bei diesem Umstande begreiflich, daß mittels eines Apparates von solcher Einrichtung bei Anwendung eines nur sechs Atmosphären betragenden Druckes ein besseres Resultat erzielt werden kann, als wenn das Kochen, ohne die Lauge zu wechseln, durch kurze Zeit und bei dem schon mit Gefahr verbundenen Drucke von 14 Atmosphären vornimmt.

Wenn man, wie dies in fast allen Zellulosefabriken geschieht, harzreiche Holzarten verarbeitet, so wird sich in der ausgenützten Natronlauge Harzseife vorfinden; leider ist bis nun kein Verfahren bekannt geworden, sie in solcher Weise aus der Flüssigkeit abzuscheiden, ohne hierdurch gleichzeitig das Natron in eine Form zu bringen, in

welcher man es wieder durch bloßes Eindampfen als Soda gewinnen könnte.

Es ist hingegen sehr leicht, das in dem Holze enthaltene Terpentinöl zu gewinnen und man braucht zu diesem Zwecke bloß den Kochern die Einrichtung zu geben, daß man einen Dampfstrom durchleiten kann. Läßt man, nachdem die Kocher mit Holz beschickt sind, einen Dampfstrom hindurchgehen, so nimmt er das in dem Holze vorhandene ätherische Öl mit sich und die Dämpfe, nachdem man sie kondensiert hat, liefern eine Flüssigkeit, welche in Florentinerflaschen aufgefangen wird und sich bald in zwei Schichten scheidet, deren untere aus Wasser besteht, während die obere sehr reines Terpentinöl ist.

Das Waschen der Zellulose.

Die aus den Kochapparaten kommende Zellulosemasse ist von Lauge durchtränkt und es handelt sich darum, diese vollständig und auf die sparsamste Art zu gewinnen; die richtige Lösung dieser Aufgabe ist von großem Einflusse auf das Erträgnis der Fabrik, weil die Laugen bekanntlich zur Trockene eindampft werden müssen und bei Anwendung großer Wassermassen zum Auswaschen der Zellulose der Aufwand an Brennstoff zu sehr gesteigert würde. Das Auswaschen der Zellulosemasse im großen ist aus dem Grunde mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich die genügend gekochte Masse schon stark fasert, daher das Durchfließen von Wasser erschwert, anderseits aber auch eine ansehnliche Menge der Fasern von dem Wasser mitgerissen wird.

Eine ziemlich vollkommene Auslaugung der Zellulose läßt sich in einem Batterie-Apparate, wie er oben beschrieben wurde, erzielen, wenn man z. B. in den Kocher I, nachdem dieser sechsmal von Lauge durchströmt wurde, reines Wasser treten läßt, dieses dann durch II, III usw. treibt, so daß also die Zellulose ebenfalls sechsmal mit frischem Wasser behandelt wird. Häufig setzt man das Auswaschen der Zellulose gar nicht so lange fort, sondern begnügt sich mit einer

dreimaligen Waschung. Der Apparat besteht dann meistens aus einer Batterie von neun Kochern, welche in der Weise miteinander verbunden sind, daß immer sechs Kocher Holzmasse enthalten, welche mit Natronlauge behandelt wird, während die drei mit fertiger Zellulose gefüllten dem Waschprozesse unterworfen werden.

Waschapparate, welche eigens für diese Zwecke der Behandlung von Zellulose konstruiert wurden, haben meistens die Einrichtung, daß die auszuwaschende Zellulosemasse mittels eines Wasserstromes durch eine Anzahl von rotierenden Siebtrommeln getrieben wird, während ein zweiter Wasserstrom, der in entgegengesetzter Richtung fließt, die Laugenteile mit sich führt, so daß an einem Ende des Apparates, aus der letzten Siebtrommel, die fast vollständig von Lauge befreite Zellulose austritt, während am anderen Ende eine Lauge von solcher Konzentration abfließt, daß sie ohne übermäßigen Aufwand an Brennstoff wieder auf Soda verarbeitet werden kann. Unter Anwendung der Lespermontschen Waschvorrichtung bringt man es z. B. so weit, daß Zellulosemasse im trockenen Zustande nur 0·26% kohlensaures Natron enthält, ein für den Großbetrieb gewiß außerordentlich günstiges Ergebnis, welches noch dadurch an Wert gewinnt, daß es das nachfolgende Bleichen der Zellulosemasse erleichtert, weil das Chlor immer erst dann bleichend zu wirken anfängt, wenn das in der Masse vorhandene Natron neutralisiert ist. Wenn daher das Auswaschen unvollständig durchgeführt wurde, so verliert man nicht bloß Soda, sondern verbraucht auch eine viel größere Menge Chlor zur Bleichung, als für gut ausgewaschene Zellulose erforderlich ist.

Die ausgewaschene Zellulose wird in den Fabriken, welche sich mit der Darstellung beschäftigen, gewöhnlich auf einem Holländer gemahlen, abgepreßt und in mehr oder weniger entwässertem Zustande an die Papierfabriken abgegeben. Unter Umständen wird auch die Bleichung der Zellulosemasse in der Fabrik vorgenommen und man erhält dann

ein Produkt, welches unmittelbar zur Fabrikation von Papier verwertet werden kann.

Wie sich aus der Schilderung der ganzen Operationen entnehmen läßt, müssen mehrere Bedingungen vorhanden sein, um diese Fabrikation einträglich zu machen. Als erste und wesentlichste Bedingung ist das Vorhandensein großer Mengen eines zur Zellulosebereitung geeigneten Holzes zu billigen Preisen anzusehen, als weitere das Vorhandensein billigen Brennmateriales, die Möglichkeit, Kalk aus der Nachbarschaft zu beziehen, und endlich die Verfügung über eine ziemlich bedeutende mechanische Kraft, wie sie zur Verkleinerung des Holzes, zum Betriebe der Waschapparate und der Holländer erforderlich ist.

Die Darstellung von Zellulose unter Anwendung von schwefeliger Säure.

Nach dem Natronverfahren arbeiten in Deutschland nur mehr wenige Fabriken, teils wegen der höheren Kosten im Vergleiche mit dem Sulfitverfahren, teils auch wegen der Unannehmlichkeiten, die der höchst widerwärtige Geruch der Kocherlaugen bereitet. In Amerika wird dagegen noch sehr viel nach dem Natronverfahren gearbeitet, hauptsächlich deshalb, weil es sich auch zur Verarbeitung sehr harzreicher Hölzer eignet.

Die Darstellung von Zellstoff durch Kochen des Holzes mit wässerigen Lösungen von Sulfiten wurde schon im Jahre 1866 von Tilghman erfunden, aber später durch Ekman und Mitscherlich für den Großbetrieb angewendet. Die Salze der schwefeligen Säure (Sulfite), die man bei dem Sulfitverfahren verwendet, sind entweder Kalzium- oder Magnesiumbisulfit. Es wird zunächst schwefelige Säure durch Rösten von Pyriten oder Verbrennen von Schwefel erzeugt, die dann zur Darstellung der Sulfite dient. Weil aber die schwefelige Säure bei niederer Temperatur in größerer Menge löslich ist, als bei höherer und die Anwendung konzentrierter Laugen wirtschaftlicher ist, pflegt

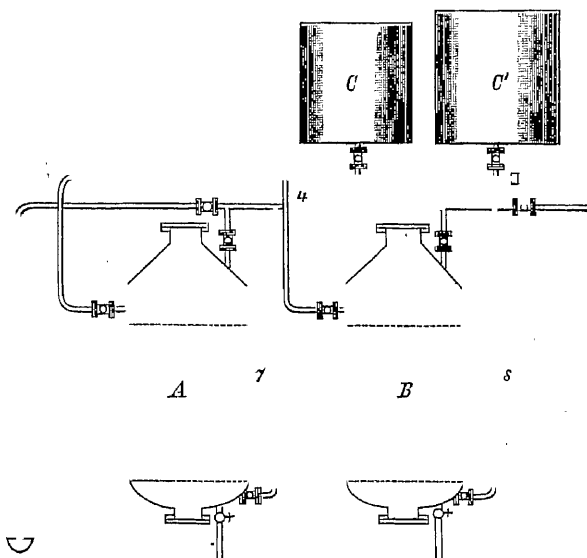
man sie vor Eintritt in die Lösungstürme abzukühlen, indem man sie durch ein mit Wasser gekühltes Röhrensystem leitet. Um nach Möglichkeit konzentrierte Gase zu erhalten, wird auch der Luftzufuhr zu den Röstöfen große Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Herstellung der Lösung geschieht in großen, 10 bis 30 *m* hohen Holztürmen, die mit Kalkstein oder Dolomit gefüllt sind. Über die Steine rieselt unausgesetzt kaltes Wasser langsam nach abwärts, während die schwefelige Säure unten eintritt. Die sich bildende Lösung von Kalziumbisulfit fließt unten ab. Da die Arbeit mit den Türmen manche Unbequemlichkeit im Gefolge hat, wendet man an ihrer Stelle auch stufenförmig aufgestellte Bottiche an, in denen sich die Kalkstücke befinden. Auch kann man, wie dies z. B. bei dem Apparate der Maschinenbauanstalt Golzern (D. R. P. Nr. 77.060) der Fall ist, an Stelle der Kalksteinstücke Kalkmilch anwenden, in die systematisch die schwefelige Säure, auch die aus den Kochern entweichende, gedrückt wird.

Das Kochen des Holzes mit der Sulfitlauge geschieht entweder in großen, liegenden Kesseln mit zirka 12 *m* Länge und 4 *m* Durchmesser, in die man das in Scheiben von 1 *mm* Dicke geschnittene Holz bringt, oder in den Ritter-Kellnerschen aufrechtstehenden Kesseln mit direkter Heizung. Diese besitzt vor der Heizung mit Dampf den Vorteil, daß die Wärmeübertragung besser und vollständiger wird, weil sich Heizschlangen bald mit einer Schicht von Kalziumsulfit überziehen; die Lauge wird vor dem Eintritt in die Kocher in Vorwärmern vorgewärmt.

Abb. 64 veranschaulicht diese Kocher nach Ritter-Kellner. Die Kocher A und B sind aus Eisen verfertigt und mit Blei ausgekleidet, c enthält die Kochlauge c′ frisches Wasser. Beide Kocher besitzen durchlochte Böden, auf die das Holz aufgeschichtet wird. Das Rohr 4 mit den Abzweigungen 7 und 8 steht mit einem Dampfkessel und dem Vorratsbehälter für die schwefelige Säure in Verbindung. Beide Kessel arbeiten nach dem Gegenstromprinzipe, derart daß das schon einmal mit gebrauchter Lauge gekochte Holz dann

nochmals mit frischer Lauge behandelt wird. Oft werden noch mehrere Kocher hintereinander geschaltet und die Lauge wird dann vier- bis achtmal benützt, wodurch eine noch weit bessere Ausnützung der schwefeligen Säure erzielt wird. Man kocht bei einem Drucke von vier bis fünf Atmosphären, entsprechend einer Temperatur von rund 130°, die Kochdauer beträgt 18 bis 22 Stunden.

Abb. 64.

Da die schwefelige Säure auch das Eisen der Kocher angreifen würde, müssen sie innen geschützt werden, was zumeist durch homogene Verbleiung geschieht. Brünnger erzeugt einen sich selbst bildenden, haltbaren Schutzmantel dadurch, daß er nach Einführung von Sulfitlauge oder Gipslösung den Kocher von außen anheizt, wodurch eine die Wandung überziehende, widerstandsfähige Kruste erzeugt wird.

Der fertig gekochte Sulfitzellstoff wird dann weiter verarbeitet, wobei besonders auf die Entfernung von Ästen und nicht durchgekochtem Holz zu sehen ist, das sich sonst später durch das Auftreten schwarzer Splitter im Zellstoffe zu erkennen gibt.

Große Schwierigkeiten bereitet den Sulfitzellulosefabriken oft die Fortschaffung der Ablaugen, deren Menge sehr bedeutend ist und die nur dort keine Schwierigkeiten bereitet, wo sie direkt in einen viel Wasser führenden Fluß geleitet werden können. Kleine Wasserläufe würden durch die Laugen geradezu verpestet werden. Diese Laugen enthalten nach Seidel geringe Mengen freier und gebundener schwefeliger Säure und Spuren von Schwefelsäure, als Hauptmenge eine kalkhaltige Verbindung, wahrscheinlich ligninsulfosauren Kalk. Außerdem sind noch rasch in Zersetzung übergehende Verbindungen, wie Pentosen und Pentosane, Manose, Dextrose und Galaktose usw. vorhanden.

Es wurden daher zahlreiche Verfahren ausgearbeitet, die sich mit der Unschädlichmachung oder anderweitigen Verwertung der Laugen beschäftigen. So wurde vorgeschlagen, die Ablaugen durch geeignete Behandlung für Zwecke der Lederfabrikation geeignet zu machen, oder nach D. R. P. Nr. 81.634 ein zum Schlichten und Leimen von Papier usw. geeignetes Ersatzmittel für Dextrin, das »Dextron«, herzustellen. Auch zur Herstellung eines Bindemittels für die Brikettefabrikation hat man die Sulfitablaugen verwendet. Man versetzt sie zu diesem Zwecke nach Mitscherlich (D. R. P. Nr. 42.262) mit soviel Kalk, das ein eben bleibender Niederschlag auftritt. Der ausfallende schwefligsaure Kalk wird wieder zur Herstellung von Bisulfit benützt, die im Gradierwerk oder durch Eindampfen auf ein spezifisches Gewicht von 1·12 gebrachte Lauge wird warm mit Kalkbrei verrührt, bis die Masse beim Erkalten breiig wird. Sie klebt stark und kann deshalb zur Brikettierung nicht bindender Massen, wie Steinkohle, Holzkohlenpulver usw. verwendet werden.

XIV.
Gerbstoff und Gerbstoffextrakte.

Die Rinde der Mehrzahl unserer Waldbäume enthält gewisse Mengen jener Stoffe, welche man unter dem Gesamtnamen »Gerbstoffe« zusammenfaßt. Diese Rinden bilden im verkleinerten Zustande in Form von »Lohe« die Hauptmenge jener Materialien, welche man zur Umwandlung der tierischen Haut in Leder verwendet. In Mitteleuropa dient namentlich die Rinde der Eichen und der Nadelbäume zur Darstellung von Lohe, während in den nördlichen Ländern auch Birken-, Weiden- und Ulmenrinde benützt wird. Außer den Rinden dieser Baumarten werden bisweilen auch die Rinden anderer Bäume auf Lohe verarbeitet (Pappel-, Kastanienrinde usw.).

Der Wert einer Lohe für die Zwecke der Gerberei hängt selbstverständlich ausschließlich von ihrem Gehalte an Gerbstoff ab und dieser beträgt in der besten Eichenspiegelrinde kaum mehr als 20% vom Gewichte der Rinde, der Rest besteht aus gewöhnlicher Holzsubstanz und Wasser. Da in den meisten Fällen die Lohe auf größere Entfernungen verfrachtet werden soll, wird der Preis des Gerbstoffes selbst unnötigerweise dadurch verteuert, daß man gleichzeitig mindestens das Vierfache seines Gewichtes an nahezu wertloser Substanz zu verfrachten hat.

Wie die nachstehende Darstellung zeigen wird, ist es mit sehr geringen Schwierigkeiten verbunden, den Gerbstoff aus den Baumrinden in Form von Extrakten zu gewinnen, welche bis zu 80% an Gerbstoff enthalten, während der Rest aus Wasser besteht, diese Gerbstoffextrakte lassen sich genau mit demselben Erfolge zur Fabrikation von Leder verwenden wie die Lohe selbst. Da nun 100 Gewichtsteile Gerbstoffextrakt die für den Gerber wertvollen Bestandteile von 400 bis 500 Gewichtsteilen von Lohe bester Qualität enthalten, so ergibt sich hieraus, daß man das Gerbstoffextrakt schon seines viel höheren Handelswertes wegen auf viel größere

Entfernungen versenden kann als die Lohe. Es sprechen aber auch manche andere Umstände für die Zweckmäßigkeit des Verfahrens, aus der frischen Rinde in der Nähe ihres Gewinnungsortes Gerbstoff darzustellen. Die Lohe ist nicht nur ein voluminöser, daher schwer zu transportierender Körper, sondern unterliegt auch sehr leicht dem Verderben. Wird sie feucht, so entwickelt sich auf ihr massenhaft Schimmel, der Gerbstoff wird hierdurch ungemein rasch zerstört und die beste Lohe kann durch Schimmeln binnen wenigen Tagen fast ganz unbrauchbar werden.

Die richtig dargestellten Gerbstoffextrakte sind von allen oben angegebenen Nachteilen frei; sie bilden wenig voluminöse feste Massen von hohem Gewicht und sind dem Schimmeln nicht unterworfen. Um sie zum Gerben anzuwenden, hat man nichts zu tun, als sie in der entsprechenden Menge Wassers zu lösen, um sofort eine Lohebrühe zu erhalten, welche Leder von genau derselben Beschaffenheit gibt, wie es durch Anwendung der Lohe erhalten wurde, aus welcher man das Extrakt dargestellt hat.

Die Beschaffenheit der Baumrinden.

Der Wert der Rinden verschiedener Baumarten zur Darstellung von Lohe hängt nicht allein von der Menge des darin enthaltenen Gerbstoffes, sondern auch von dessen Beschaffenheit ab. Wir kennen eine ziemlich große Reihe von Körpern, welche wir in die Gruppe der »Gerbstoffe« einreihen müssen und welche in ihren chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen, sich aber in bezug auf ihr Verhalten beim Gerben wesentlich voneinander unterscheiden, daher legen die Gerber sehr großen Wert darauf, nur Lohe von gewissen Baumarten zu verwenden. Am geschätztesten in dieser Richtung ist z. B. die Eichenlohe und von dieser werden wieder gewisse Sorten (und zwar nicht bloß des höheren Gerbstoffgehaltes, sondern auch der Qualität des damit dargestellten Leders wegen) mehr bevorzugt. Von den Rinden anderer Laubbäume wird die Birkenrinde zur

Darstellung von Juchtenleder, die Ulmenrinde und Weidenrinde zur Fabrikation des sogenannten dänischen und schwedischen Leders verwendet. Die Buchenrinde, obwohl nicht arm an Gerbstoff, wird sehr wenig geschätzt, weil die Gerber behaupten, mit ihr kein gutes Leder fabrizieren zu können, Die Rinden der Nadelhölzer liefern ebenfalls Lohe; in Europa wird hauptsächlich Fichtenrinde, seltener Lärchenrinde, in Amerika jene der Hemlocktanne verwendet.

Die Eichenrinden.

Die Rinden der Laubbäume bestehen aus mehreren Vegetationsschichten, die innerste derselben wird von kleinen, dünnwandigen Zellen gebildet, welche Salz-, Zucker- und Gummilösungen, aber nur sehr wenig Gerbstoff enthalten; auf diese Schicht, die innere Rindenschicht, folgt die äußere Rindenschicht, welche aus langgestreckten Zellen besteht, welche während der Vegetationsperiode mit Saft erfüllt sind, der sehr reich an Gerbstoff ist; die äußerste Schicht der Rinde, die Oberhaut oder Epidermis, besteht aus Korksubstanz und ist gerbstoffrei. Sie erlangt mit zunehmendem Alter des Baumes eine bedeutende Dicke, so daß sie, durch das Anwachsen des Stammes zersprengt, ihn als rissige Borke bedeckt.

Weil man die Wahrnehmung gemacht hat, daß die Rinde alter Bäume sehr arm an Gerbstoff ist, überdies nur die mittlere Rindenschicht für Gerbezwecke Wert hat, so hat man den Forstbetrieb jener Eichenwälder, welche ausschließlich zur Lohegewinnung dienen sollen, derart eingerichtet, daß man alljährlich eine gewisse Menge junger, sehr gerbstoffreicher Rinde erhält. In den sogenannten »Schälwaldungen« hält man die Eichen mehr in Form von Gebüschen als von Bäumen und befolgt je nach dem Klima der betreffenden Örtlichkeit einen fünfzehn- bis zwanzigjährigen Umtrieb. Die Fällung findet immer im Sommer statt, weil einerseits während dieser Zeit der Gerbstoffgehalt der Rinden infolge des starken Säftestromes am höchsten

ist, die Rinde sich während dieser Zeit leicht vom Holze lösen läßt und — was ein sehr wichtiger Faktor ist — rasch getrocknet werden kann.

Die Zahl der Eichenarten, deren Rinde zur Lohefabrikation gewonnen wird, ist sehr bedeutend; in Mitteleuropa werden die Rinden von Quercus robur, Quercus sessiliflora und Quercus pedunculata am häufigsten benützt; ferner kommen die Rinden von Quercus coccifera (in den Ländern um das Mittelmeer) und Quercus glomerata (Rußland) zur Verwendung.

Das Schälen der Rinde findet in der Weise statt, daß man rings um die Stangen in Abständen von 1 zu 1 *m* Einschnitte macht, die Rinde der Länge nach aufschlitzt und von dem Holze abzieht. Das Austrocknen der Rinden ist eine Arbeit, welche mit der größten Aufmerksamkeit ausgeführt werden muß und viele Mühe verursacht, trotzdem aber oft infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse gänzlich mißlingt. Die Rinde muß zuerst trocken aufgeschichtet werden, damit die Luft zwischen den Stücken durchziehen könne und kein »Heißwerden« der Rinde, gleichbedeutend mit chemischen Vorgängen, durch welche der Gerbstoffgehalt vermindert wird, eintritt.

Die niederen Rindenhaufen müssen so viel als möglich gegen Regen geschützt werden und die Rinde darf erst, nachdem sie an der Luft gut ausgetrocknet ist, in Schoppen gelagert werden, weil sie sonst leicht schimmelig wird und verdirbt.

Tritt, nachdem die Rinden geschält und zur ersten Trocknung im Freien aufgeschichtet wurden, andauerndes Regenwetter oder auch nur öfters Gewitter ein, so wird oft das Trocknen der Rinden unmöglich, es stellt sich sehr rasch Schimmelwucherung ein und ein sehr großer Teil der in der Rinde enthaltenen Eichengerbsäure wird in Gallussäure übergeführt; die Gallussäure bildet aber mit der tierischen Haut nicht nur kein Leder, sondern wirkt beim Gerben nachteilig auf die Qualität des zu erzielenden Leders, weil Leder,

welches mit Lohe gegerbt wurde, die nennenswerte Mengen von Gallussäure enthält, spröde wird.

Die Schoppen, in welchen man die an der Luft getrocknete Rinde einlagert, sollen, damit sie ihrem Zwecke, die Rinde in gutem Zustande zu erhalten, vollkommen entsprechen, so eingerichtet sein, daß die Rinde vollständig gegen Zutreten von Nässe (sowohl von oben als gegen die Feuchtigkeit des Bodens) geschützt ist, aber beständiger Luftwechsel stattfindet. Die eingelagerte Rinde muß ihren frischen Geruch beibehalten — das Auftreten eines dumpfigen Geruches ist ein sicheres Zeichen der Entwicklung von Schimmel. Bemerkt man diesen Geruch, so bleibt nichts übrig, als die Rinde aus dem Schoppen zu nehmen und so rasch als möglich auszutrocknen, um dem Weiterschreiten der Schimmelwucherung Einhalt zu tun, was übrigens bei den großen Massen von Rinde, welche man zu bewältigen hat, weit leichter gesagt als ausgeführt ist.

Man unterscheidet die Rinde nach verschiedenen Qualitäten und nimmt in vielen Gegenden drei Sorten oder Klassen an; zur ersten wird jene Rinde gerechnet, welche im frischen Zustande glatt, dünn, von silbergrauer Farbe und auf dem Bauche rein weiß ist: Spiegelrinde; sie stammt meistens von den jüngsten, dünnsten Stämmen her und ist am gerbstoffreichsten. In die zweite Sorte reiht man jene, welche von dickeren Stämmen gewonnen wurde und ein weniger glattes und glänzendes Aussehen zeigt; die dritte Sorte rührt von 5 bis 6 *cm* dicken Stämmen her, ist häufig borkig, an der Oberfläche dunkelfarbig, rissig und mit Flecken bedeckt. Nach dem Trocknen erscheint die Lohe auf der Unterseite und im Bruche zimtbraun, eine helle Farbe gilt ebenfalls als ein Zeichen guter Qualität.

Neben der Eichenrinde, welche das wichtigste und wertvollste Material zur Lohegewinnung liefert, kommen noch die Rinden anderer Bäume ihres Gerbstoffgehaltes wegen zu gleichem Zwecke in Verwendung, und zwar in Mitteleuropa hauptsächlich die Rinde der Fichten und Lärchen sowie der Kastanienbäume; seltener angewendet und mehr von

lokaler Bedeutung sind die Rinden von Erlen, Ulmen, Weiden und Birken. In Amerika spielt die Rinde der Hemlocktanne beiläufig dieselbe Rolle als Lohmaterial, wie in Europa jene der gemeinen Fichte, als teilweiser Ersatz der Eichenrinde, und dort wird auch das sehr gerbstoffreiche Holz der Muskito- und der Lebenseiche als Gerbematerial angewendet. Auch das Holz unserer Eichen enthält eine so große Menge von Gerbstoff, daß es unter günstigen Verhältnissen lohnend ist, ihn zu gewinnen; doch kommt dafür nur das wenig wertvolle Holz, welches als Abfall gewonnen wird, in Betracht.

Andere, für die Gerbstofferzeugung wichtige, zum Teil exotische Holzarten sind: Mangrove, Valonia, Sumach, der Färbersumach oder Perückenbaum, die Rove, das Quebrachoholz, die Kermeseiche, Garonille, die Algarobilla, die Myrobalanen, die Bablah und die Dividivi. Die größten Mengen werden jedoch aus Quebracho- und Eichenholz dargestellt.

Der Gerbstoffgehalt verschiedener Baumrinden.

Obwohl es gewiß ist, daß in den Rinden der verschiedenen Baumarten auch Gerbstoffe von besonderen Eigenschaften vorkommen, so bestimmt man dieselben doch alle nach demselben Verfahren und muß infolgedessen zu Resultaten kommen, welche um ein Gewisses von den richtigen abweichen. Jedenfalls sind aber diese Abweichungen nicht sonderlich groß, namentlich nicht im Vergleich mit jenen Abweichungen, welche man bei wiederholten Analysen der Rinde eines und desselben Stammes, aber verschiedenen Teilen desselben entnommen, begegnet. — Wir lassen nachstehend eine Zusammenstellung der Gerbstoffgehalte verschiedener Rinden folgen, weil daraus am besten ersehen werden kann, wie sehr die Mengen des Gerbstoffes in den Rinden je nach dem Alter der Bäume, der Schälzeit und wahrscheinlich auch nach den Bodenverhältnissen voneinander abweichen.

A. Eichenrinde.

Beschaffenheit der Rinde	Gerbstoffgehalt in Prozenten	nach
Spiegelrinde, 1 Saft, 24jährig	17·0	Fraas
»	13·2	Handtke
»	17·0	Fleck
»	13·6	Müller
Glanzrinde, 2 Saft	8·6	Fraas
» 20jährig	14·6	»
Alte Astlohe von schwachen Ästen, 1 Saft	3·6	»
» » » » » 2 »	13·3	»
» » » mittleren » 2 »	8·0	»
Schnitzlohrinde, 30jährig, 1 Saft	9·2	»
Junge Rinde	15·2	Davy
» » (Frühjahrsernte)	22·0	» u. Geiger
Beste »	19·0—21·0	Fehling
Eschweger Rinde	19·3	Müller
Rinde (Feldeiche), 40—60jährig, 1 Saft	18·0	Fraas
» 60—80jährig	5·0	«
» 100jährig	8·3	Müller
Alte Rinde	9—16·0	Fehling

B. Fichtenrinde.

Beschaffenheit der Rinde	Gerbstoffgehalt in Prozenten	nach
Geschlossener Bestand 18jährig, sandiger Lehmboden	5·0	Feser
» » 25 » » »	12·2	»
» » 35 » » »	13·0	»
» » 35 » » »	15·0	»
» » 35 » » »	9·6	»
» » 35 » » »	7·0	»
» » 55 » » »	8·8	»
» » 55 » » »	5·0	»
Freier » 55 » » »	11·0	»
Unterdrückter » 55 » » »	8·0	»
» » 120 » Kalkboden	12·2	»
Rinde junger Stämme	12·6	Müller
» im 2 Saft 15—20jährig	10 8	Fraas
» 20— 30jährig	8 0	»
» 30— 40 »	7·5	»
» 40— 50 »	10·7	»
» 80—100 »	8·7	»
» von Hopfenstangen	9·0	»
Fichtenrinde	5·0—7·0	Fehling

C. Rinden verschiedener Bäume.

Beschaffenheit der Rinde	Gerbstoffgehalt in Prozenten	nach
Weide (Salix purpurea) im Herbst	5·0	Fraas
» (Leicester)	6·8	Davy
» (innere)	16·0	»
» (mittlere)	3·0	»
» (Zweig)	1·4	Biggers
» (Salix babylonica)	16·0	Gassincourt
Birke (Betula pubescens)	5·3	Fraas
»	1·6	Davy
Lärche	1·6	»
Erle	36·0	(?) Gassincourt
Esche	3·3	Davy
Espe	2·6	Fraas
Buche	2·0	Davy
Kastanie (Amerika)	8·0	Gassincourt
» (Carolina)	6·0	»
» (Frankreich)	4·0	Fontenelle
» (Spanien)	0·5	Davy
Roßkastanie	2·0	Fontenelle
Pappel, italienische	3·5	»
Ulme	2·9	Davy
Kornelkirsche	19·9	Gassincourt
Haselnuß	3·0	Davy

Die Zerkleinerung der Lohrinden.

In welcher Weise auch die gerbstoffhaltigen Materialien verwendet werden sollen, in allen Fällen müssen sie der Zerkleinerung unterzogen werden, und zwar geschieht diese Zerkleinerung entweder unter Anwendung von Schneideapparaten oder der sogenanten Glockenmühlen, bisweilen auch von Mahlmühlen gewöhnlicher Konstruktion oder mit Hackmaschinen und Raspelvorrichtungen.

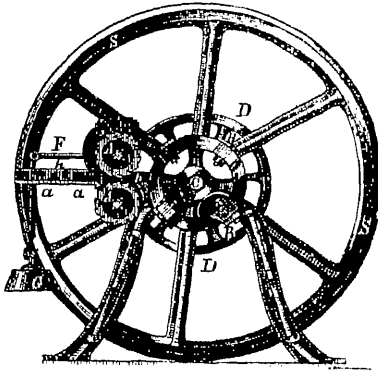
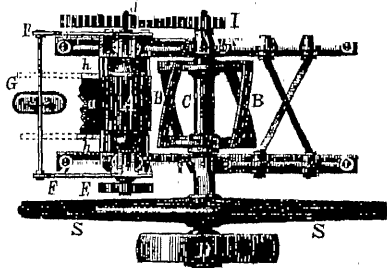
Der Lohschneider.

Zum Schneiden der Lohe bedient man sich an manchen Orten einer Vorrichtung, welche sich von einer gewöhnlichen Häckselmaschine nur durch stärkeren Bau unterscheidet: zwei oder mehr Messer, welche an den Speichen eines Schwung-

rades befestigt sind, schneiden von der in einer Lade ruckweise nach vorwärts geschobenen Rinde Späne ab. Da aber die Arbeit mit einer Maschine von dieser einfachen Konstruktion nur langsam vorwärtsschreitet, verwendet man dort, wo größere Mengen von Lohe aufgearbeitet werden sollen, am häufigsten die Farcotsche Lohschneidemaschine, welche in Abb. 65 in der Ansicht, in Abb. 66 in der Daraufsicht gezeigt wird.

Abb. 65.

Abb. 66.

Die Maschine besteht aus zwei Hauptteilen: dem Schneideapparat und dem Zuführungsapparat; ersterer, die Schneidetrommel, wird durch zwei an einer gemeinschaftlichen Achse C befestigte Scheiben gebildet, welche durch schiefgestellte Messer B verbunden sind; der Zuführungsapparat besteht aus zwei grob gerieften Walzen A, welche die auf dem Tische a h in gleichmäßig dicken Schichten aufgelegte Lohrinde fassen und der Trommel zuführen; die Zahnräder J j bewirken den gleichförmigen Gang der Schneidetrommel und der Zuführungswalzen, welch letztere mittels des durch das Gewicht G belasteten Hebels F einander genähert werden können. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Schneidetrommel, welche 125- bis 130mal in der Minute beträgt,

verwandelt eine Farcotsche Maschine in der Stunde etwa 800 *kg* Lohrinde in Lohe.

Da es bei der größten Sorgfalt in der Behandlung der Lohrinden kaum vermieden werden kann, daß mit der Rinde Steinchen in den Apparat gelangen und die Messer hierdurch sehr rasch stumpf gemacht oder selbst schartig werden können, muß man der Schneidetrommel die Einrichtung geben, daß sich die Messer leicht abschrauben lassen und durch neu geschärfte ersetzt werden können.

Durch die Schneidetrommel werden die Rinden in einer Richtung durchschnitten, welche senkrecht auf der Längsachse der Gefäßbündel steht, und lassen sich die einzelnen Stücke leicht zerbröckeln. Meistens begnügt man sich an jenen Orten, an welchen die Lohe geschnitten wird, mit dieser Operation und selbst viele Gerber wenden die Lohe in der Form an, in welche sie durch den Schneideapparat gebracht wird. Die Ausbeute an Gerbstoff bei der Behandlung der Lohe mit Wasser ist jedenfalls größer, wenn man die Lohe nicht bloß in Stücke schneidet und unmittelbar diese verwendet, sondern wenn man die Stücke durch Mahlen noch weiter verkleinert.

Die Glockenmühlen.

Das Mahlen der Lohe geschieht häufig auf den sogenannten Glockenmühlen, welche mehr ein Zerreißen der Gefäßbündel als ein Mahlen derselben bewirken und die Lohe in eine lockere Masse verwandeln, welche in Berührung mit Wasser den Gerbstoff sehr rasch an dieses abgibt. Abb. 67 zeigt die Darstellung der ältesten Konstruktionen einer Glockenmühle. Der glockenförmige Teil C C, welcher aus Gußeisen verfertigt ist, dreht sich an einem Mantel M, beide Teile, Glocke und Mantel, sind mit geschärften dreiseitigen Erhöhungen versehen, und man kann mittels der Schraube S den Abstand zwischen Mantel und Glocke regulieren und dadurch die Lohe feiner oder gröber mahlen. Eine Mühle von dieser einfachen, von Weldon angegebenen Konstruktion

mahlt bei 25 bis 30 Umdrehungen der Glocke pro Minute in zehn Stunden 1800 bis 2000 *kg* Lohe.

Man hat unter Beibehaltung des Prinzipes der Weldonschen Mühle die Konstruktion in zweckmäßiger Weise abgeändert; man fertigt z. B. die Glocke und den Mantel ohne Vorsprünge an und befestigt in Öffnungen derselben, welche in entsprechenden Abständen voneinander angebracht

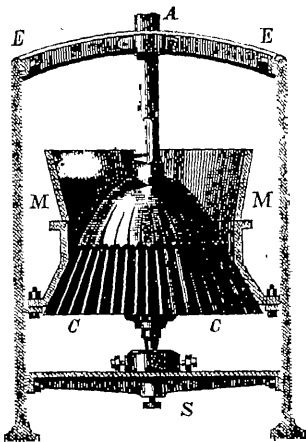
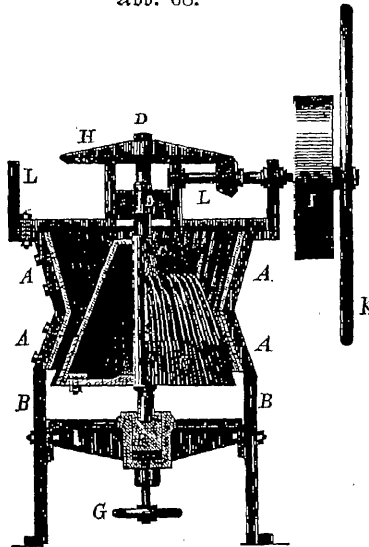



Abb. 67. Abb. 68.

sind, vierseitige Pyramiden aus Stahl, welche durch lange Zeit scharf bleiben und auch leicht ausgewechselt werden können. Mühlen dieser Konstruktion zerreißen die Gefäßbündel sehr vollkommen, ergeben ein sehr lockeres Lohmehl, bedürfen aber auch einer sehr großen Kraft zum Betriebe.

Eine Glockenmühle vollkommener Konstruktion ist die von Pintus angefertigte sogenannte amerikanische Glockenmühle, Abb. 68, welche das Mahlen größerer Lohstücke ge-

stattet, daher die vorhergehende Anwendung einer Schneidevorrichtung überflüssig macht. Die Schneideglocke ist durch einen abgestutzten Kegel ersetzt auf welchem Messer von viererlei Formen befestigt sind. Die zu oberst stehenden Messer schneiden die Rinde zuerst in gröbere Stücke, welche nach unten gleiten, von der zweiten Messerreihe erfaßt und wieder zerschnitten werden; ein ähnlicher Vorgang findet zwischen den Messern der dritten und vierten Reihe statt, und die untersten Messer sind so eng gestellt, daß die Lohstücke durch dieselben sehr vollständig zerrissen werden. Die Pintussche Glockenmühle soll bei Anwendung einer Pferdekraft mit Leichtigkeit in einem Tage 1000 *kg* Lohmehl liefern können und den Mißständen, welche andere ähnliche Apparate zeigen, namentlich dem Verstopftwerden, nicht unterworfen sein.

Die Darstellung der Gerbstoffextrakte.

Die besten Eichenrinden enthalten nur wenig mehr als 20% Gerbstoff; nachdem nun beim Verkaufe der Lohe nur der Gerbstoff in Betracht kommt, so ergibt sich hieraus, daß der Produzent von Lohe zu dem Preise, den er für den Gerbstoff fordert, noch jenen rechnen muß, welchen er für die Verfrachtung der 80% fast wertloser Substanz (dieselbe wird gewöhnlich nur als Brennmaterial geringer Qualität verwendet) zu zahlen hat. Dieser Umstand, so wie jener, daß die Lohe ein voluminöses Frachtgut ist, bedingen daß man die Lohe nicht leicht auf große Entfernungen verfrachten kann und daß sie namentlich in bezug auf Transportfähigkeit nicht die Konkurrenz mit den sehr gerbstoffreichen überseeischen Extrakten auszuhalten vermag.

Diese Verhältnisse weisen von selbst darauf hin, daß es sehr zweckmäßig ist, das Rohmaterial Lohe in nächster Nähe des Produktionsortes auf Gerbstoffextrakte zu verarbeiten und das Extrakt entweder in Form hochkonzentrierter Lösungen oder selbst in noch wasserärmerem Zustande, nämlich in Form halbfester Massen als sogenanntes

festes Extrakt zu versenden. Der Durchführung der Extraktion gerbstoffhaltiger Materialien im großen stellen sich aber gewisse Schwierigkeiten entgegen, die in den Eigenschaften des Gerbstoffes selbst liegen und welche aus folgender Auseinandersetzung klar werden.

Wenn man Lohe durch längere Zeit mit Wasser behandelt, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Teil des darin enthaltenen Gerbstoffes leicht auf, während der Rest nur durch heißes Wasser in Lösung gebracht werden kann. Neubauer, welcher über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt hat, nennt die erstere Modifikation der Gerbstoffe die leicht lösliche, die andere die schwer lösliche. Das Mengenverhältnis zwischen leicht und schwer löslichem Gerbstoff ist schwankend und hängt wahrscheinlich mit dem Alter der betreffenden Lohe zusammen; im Durchschnitt dürfte ein Drittel des gesamten Gerbstoffes in den Rinden als schwer löslich vorhanden sein.

Bei dem gewöhnlichen Gerbverfahren wird die Lohe in den Lohgruben nur mit kaltem Wasser behandelt, es hinterbleibt demnach der schwerlösliche Gerbstoff, welcher aber ebenso für Gerbezwecke tauglich ist, wie der leichtlösliche in der als »ausgenützt« bei Seite geworfenen Lohe und geht verloren. Falls man daher aus der Lohe mit Vorteil Extrakte darstellen will, muß man bestrebt sein, auch den schwer löslichen Gerbstoff zu bringen, dies kann nur dann geschehen, wenn man die Lohe mit Wasser von höherer Temperatur behandelt.

Der Gerbstoff, welcher in den Rinden enthalten ist, befindet sich in Zellen eingeschlossen; wenn nun eine Lösung des Gerbstoffes dadurch hergestellt werden soll, daß man Lohe mit Wasser zusammenbringt, so kann dieser Vorgang nur dadurch erfolgen, daß durch die Zellhaut Wasser in das Innere der Zellen dringt und dort die löslichen Stoffe in Lösung überführt, so daß eine ziemlich konzentrierte Lösung dieser Körper entsteht. Es ist nun bekannt, daß sowohl tierische als pflanzliche Membranen (und die Zellhaut ist eine Membran letzterer Art) die Eigenschaft besitzen, Lösungen

durchtreten zu lassen, gerade als wenn in der Membran Öffnungen vorhanden wären.

Die mit den löslichen Stoffen des Zellinhaltes beladene Flüssigkeit und das die Zellen umgebende Wasser wechseln fortwährend durch die Zellwand ihren Standort und zwar so lange, bis das Wasser außerhalb der Zelle genau ebensoviel von den löslichen Körpern enthält, als der Inhalt der Zelle selbst. Entfernt man die außerhalb der Zellen befindliche Lösung der früher in den Zellen enthaltenen Stoffe und ersetzt sie durch reines Wasser, so beginnt der Vorgang des Austausches der Flüssigkeit in- und außerhalb der Zellwand durch die Zellmembran, der »osmotische Vorgang«, von neuem und dauert wieder so lange an, bis die außerhalb der Zelle befindliche Flüssigkeit genau dieselbe Beschaffenheit erlangt hat, wie der Zellinhalt. Durch Beseitigung dieser Lösung und Ersetzung derselben durch Wasser wiederholt sich der geschilderte Vorgang abermals usw.

Es ist leicht anzunehmen, daß man durch oftmalige Beseitigung der die Zelle umgebenden Lösung und Ersatz derselben durch reines Wasser dahin gelangen kann, die in der Zelle enthaltenen löslichen Stoffe fast vollständig zu extrahieren und daß hierdurch ein einfaches Mittel geboten ist, lösliche Pflanzenstoffe aus den Pflanzenteilen zu gewinnen. Eine kleine Rechnung zeigt, daß man durch einen nicht sehr oft vollzogenen Wechsel der Flüssigkeiten, von welchen die Pflanzensubstanz umgeben ist, die Extraktion in so vollständiger Weise zu bewerkstelligen vermag, daß nach kurzer Zeit der betreffende Pflanzenteil als »an löslichen Körpern erschöpft« betrachtet werden kann, wenigstens als »erschöpft« mit Rücksicht auf einen fabriksmäßigen Betrieb.

Wenn wir annehmen, daß die in einer Pflanzenzelle enthaltenen löslichen Körper vollständig in der Wassermenge gelöst werden können, welches die Zelle auf einmal aufzunehmen vermag, so wird es genügen, die betreffenden trockenen Pflanzenteile, z. B. wohl getrocknete Lohe, durch

einige Zeit mit Wasser in Berührung zu bringen, um die Zellen mit Wasser zu füllen. Theoretisch könnte man annehmen, daß sich die Zellen zuerst mit Wasser füllen, aber während dieses Vorganges keine löslichen Körper an das Wasser, von welchem sie umgeben sind, abgeben.

In Wirklichkeit beginnt aber der Austausch der Flüssigkeit fast schon in dem Augenblicke, in welchem die Pflanzenteile ins Wasser getaucht werden; wenige Sekunden, nachdem man ein Stück Lohe in Wasser eingetaucht hat, kann man darin die Gegenwart von Gerbstoff nachweisen, der zwar zum Teil aus zerrissenen Zellen, deren Inhalt somit offen liegt, stammen kann, aber gewiß auch zum Teil durch Osmose aus unverletzten Zellen in das Wasser übergeht.

Nehmen wir nun an, die Zellen seien ganz mit der Lösung der löslichen Stoffe in Wasser gefüllt und jede Zelle sei durch eine genügend lange Zeit mit einer ebenso großen Menge Wassers umgeben, als in ihr selbst enthalten ist, so wird durch den osmotischen Vorgang so lange eine Wechselwirkung zwischen Zellinhalt und Wasser eintreten, bis der Gehalt beider Flüssigkeiten an löslichen Stoffen gleich groß geworden ist; in der Zelle kann notwendigerweise dann nur eine Flüssigkeit enthalten sein, welche nur mehr die Hälfte der ursprünglich vorhandenen in Wasser löslichen Körper enthält, die andere Hälfte ist in dem umgebenden Wasser gelöst.

Bei oftmaligem Wechsel des Wassers erneuert sich dieser Vorgang in derselben Weise; setzt man den ursprünglichen Gehalt der Zelle an löslichen Stoffen = 1 oder 100%, so beträgt er, nachdem das erste Extrakt beseitigt ist, nur mehr $^1/_2$ oder 50%, nach der zweiten Extraktion nur mehr $^1/_4$ oder 25%, nach der dritten Extraktion $^1/_8$ oder 12·5%, nach der vierten $^1/_{16}$ oder 6·25%, nach der zehnten Extraktion $^1/_{1024}$ oder 0·0976%. Der Rechnung nach könnte man die Arbeit in der Praxis schon mit der sechsten Extraktion abschließen, denn der Pflanzenteil enthielte dann nur mehr $^1/_{64}$ oder 1·56% der ursprünglich vorhandenen löslichen Stoffe.

In der Praxis geht nun allerdings die Auslaugung oder Extraktion der löslichen Körper durch Lösungsmittel nicht so glatt vor sich, wie dies der vorstehend skizzierten Theorie nach der Fall zu sein scheint; man bedarf immer viel größerer Mengen von Lösungsmitteln, beziehungsweise eines viel öfter vorgenommenen Wechsels, um die Pflanzenteile so vollständig von den in ihnen enthaltenen löslichen Körpern zu befreien, daß von ihnen nur ein kleiner Bruchteil in den Rückständen zurückgehalten wird, auch nimmt die Zeit, während welcher die Pflanzenteile mit den Lösungsmitteln in Berührung bleiben, einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Extraktion.

Es ist nämlich durch viele Versuche festgestellt worden, daß die Zeit, während welcher unter sonst gleichen Umständen eine gewisse Menge einer Substanz durch Membranen an die umgebende Flüssigkeit abgegeben wird, je nach der Substanz sehr verschieden lang ist; im allgemeinen ist dieselbe für kristallinische Körper viel kürzer als für nicht kristallinische; es ist ferner erwiesen, daß die osmotischen Vorgänge durch Erwärmen der Flüssigkeit und die hierdurch bewirkte größere Beweglichkeit aller Teile derselben beschleunigt werden.

Wenn getrocknete Lohe zum Gerben verwendet werden soll, so bringt man sie bekanntlich mit Wasser und den zu gerbenden Häuten in die Lohegruben; es löst sich Gerbstoff in dem Wasser, wird aber aus diesem wieder auf die gelockerten Fasern der Haut niedergeschlagen (die Haut wird »gegerbt«), das Wasser löst abermals Gerbstoff auf, und so fort, bis die Lohe nach einer gewissen Zeit als an Gerbstoff »erschöpft« beseitigt und durch frische Lohe ersetzt wird.

Bringt man Lohe mit immer neuen Wassermengen zusammen, so muß sie durch den osmotischen Vorgang, wie eben auseinandergesetzt worden, nach einer gewissen Zeit an löslichen Stoffen »erschöpft« sein; bringt man aber die Lösung, welche schon aus einer gewissen Menge von Lohe lösliche Körper aufgenommen hat, mit neuer

noch nicht ausgelaugter Lohe zusammen, so nimmt sie aus dieser abermals lösliche Körper auf und wird hierdurch noch konzentrierter. Da nun das Wasser für die in der Lohe enthaltenen Körper ein sehr großes Lösungsvermögen besitzt, so wird man es durch zweckmäßige Behandlung einer gewissen, in verschiedene Gefäße verteilten Lohmenge mit einem bestimmten Wasserquantum einerseits dahin bringen, die Lohe vollständig zu »erschöpfen«, anderseits hochkonzentrierte Lösungen: »Loheextrakt« zu erhalten. Nach dem von Kohlrausch angegebenen Verfahren, welches auf die in vorstehendem entwickelten Tatsachen basiert ist, kann man tatsächlich aus Lohe »Lohbrühen« von beliebiger Konzentration, eventuell dickflüssiges »Gerbstoffextrakt«, sowie aus Farbhölzern die Farbstoffextrakte darstellen, und dieses Verfahren bietet nebst der schon angedeuteten leichteren Verfrachtung der nach demselben gewonnenen Produkte noch den wesentlichen Vorteil, daß die zu verarbeitenden Rohmaterialien (Rinden und Farbhölzer) nicht fein gemahlen zu sein brauchen, um vollständig extrahiert werden zu können, sondern daß man sie unmittelbar in größeren Stücken anwenden kann.

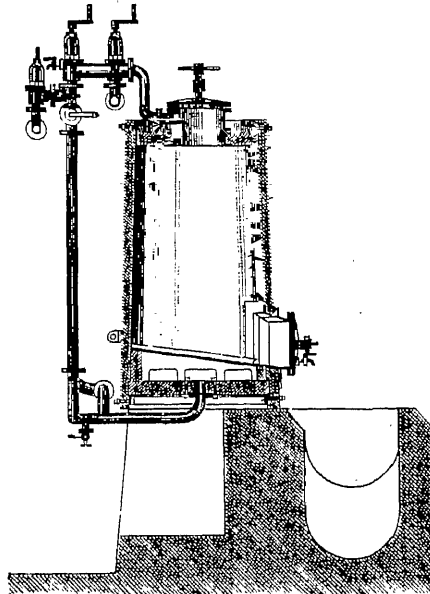
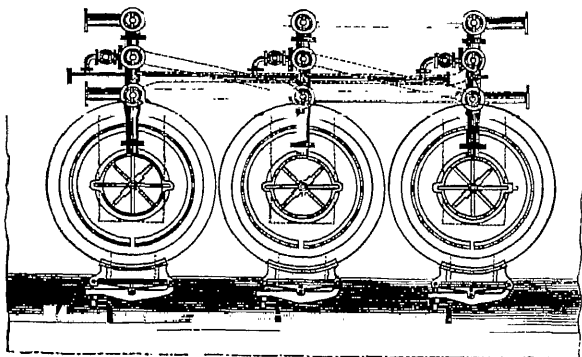



Abb. 69.

Der Apparat, dessen sich Kohlrausch zur Extraktion von Rinden und Hölzern bedient, besteht aus einer Anzahl von Extraktionsgefäßen, welche sowohl untereinander als mit einem hochgestellten Wasserbehälter und einem Dampfkessel verbunden sind. Abb. 69 stellt ein Extraktionsgefäß dar, und zwar im Durchschnitte samt den zugehörigen Röhrenleitungen und Wechseln, durch welche es mit den benachbarten Extraktionsgefäßen, dem Wasserbehälter und dem Dampfkessel verbunden ist; Abb. 70 zeigt in der Daraufsicht drei miteinander verbundene Extraktionsgefäße.

Abb. 70.

Die Extraktionsgefäße bestehen aus hölzernen oder kupfernen Gefäßen, welche nach oben hin schwach konisch zulaufen und so fest gearbeitet sein müssen, daß sie den Druck einer Atmosphäre zu ertragen vermögen. In dem oberen Boden ist ein hutförmiger Aufsatz aus Kupfer befestigt, welcher durch einen Deckel fest verschlossen werden kann und zum Eintragen des zu extrahierenden Materiales sowie zur Einführung der Dampf- und Wasserleitung dient. Eine unmittelbar über dem Boden angebrachte Öffnung in der Mantelfläche des Gefäßes, welches ebenfalls durch eine Verschraubung fest verschlossen werden kann, dient dazu, das ausgenützte Material aus dem Gefäße zu entfernen.

Über dem Boden des Gefäßes ist ein schiefgestellter Siebboden angebracht, welcher das eingeworfene Material trägt; in dem Raume zwischen beiden Böden sammelt sich das Extrakt und kann durch das in den Boden einmündende Rohr abgelassen oder nach einem anderen Extraktionsgefäße geschafft werden. Alle an dem Apparate vorhandenen Metallteile, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, müssen aus einem Metalle angefertigt sein, welches nicht unmittelbar auf Gerbstoff reagiert, z. B. aus Kupfer; Eisen ist in diesem Falle ganz unbrauchbar, da es mit dem Gerbstoffe sehr dunkel schwarzblaue oder schwarzgrün gefärbte Verbindungen bildet und man keine hellfarbigen, klaren Extrakte, sondern tatsächlich eine der gewöhnlichen Schreibtinte sehr nahe stehende Flüssigkeit gewinnen würde.

Wenn der Apparat z. B. aus zehn Extraktionsgefäßen besteht, so wird die Arbeit in folgender Weise eingeleitet:

Die zehn Gefäße I bis X werden mit Lohe oder Farbholzstücken gefüllt und verschlossen; aus dem hochstehenden Wasserbehälter wird I mit Wasser gefüllt und dieses, um die Extraktion zu beschleunigen, durch Dampf auf 50 bis 70° C erwärmt. Nach einer gewissen Zeit drückt man den Inhalt von I nach II und füllt I neuerdings mit Wasser, so daß nunmehr der Inhalt von II mit der aus I kommenden Lösung, jener von I mit einer neuen Wassermenge unter Druck und gleichzeitiger Erwärmung in Berührung steht. Der Inhalt von II kommt dann nach III, jener von I nach II und wird I abermals mit Wasser gefüllt usw.

Schließlich erhält man aus dem Extraktionsgefäße X ein hochkonzentriertes Loheextrakt, respektive Lösung von Farbstoff, indem die zur Füllung eines Extraktionsgefäßes erforderliche Wassermenge zehnfach mit neuer Lohe oder Farbholz in Berührung kam; der Inhalt von I ist mit der zehnfachen Wassermenge behandelt worden, wird als »erschöpft« beseitigt und I neu beschickt. Die Reihenfolge der Gefäße wird nun in der Weise abgeändert, daß das ursprünglich mit II bezeichnete Gefäß als I bezeichnet werden muß und das Gefäß I als X zu betrachten ist; nach zehnmaligem

Turnus ist die ursprünglich angegebene Reihenfolge der Gefäße wieder hergestellt.

In England verwendet man vielfach auch Extraktionsapparate, die aus einer widerstandsfähigen Holzart, wie Pitchpineholz, angefertigt sind. Abb. 71. nach Bühler veranschaulicht solch eine Vorrichtung. In den Bottich a, der 5000 bis 10.000 *kg* zerkleinertes Holz zu fassen vermag,

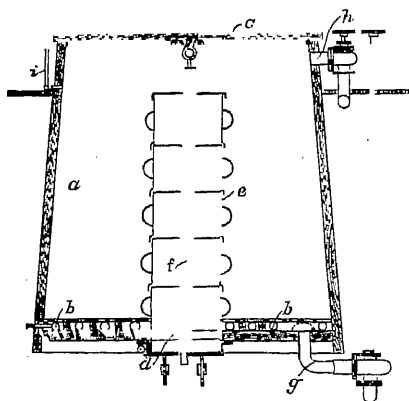
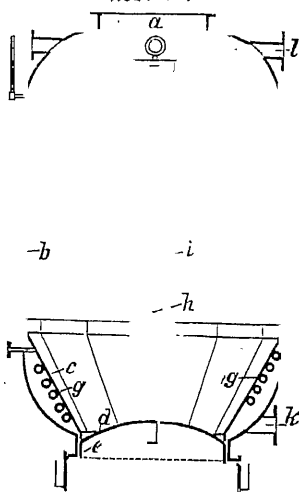



Abb. 71. Abb. 72.

liegt am Boden, durch Schutzbretter abgedeckt, eine durchlochte Dampfschlange b, deren Löcher, um Verstopfungen zu verhüten, nach unten gerichtet sind. Das Holz, das durch eine Öffnung c des Deckels eingefüllt wird und ursprünglich nahezu den Bottich erfüllt, sinkt nach und nach zusammen und bildet dann eine schwere kompakte Masse. Um die Entleerung zu erleichtern wird daher auf das am Boden befindliche Mannloch d ein geteilter Schlot e aufgesetzt, der verhindert, daß sich die Öffnung verlegt. Innerhalb dieses Schlotes befindet sich ein abnehmbares Dampfrohr f, das

den Saftumlauf im Bottich bewirkt. Wenn der Apparat entleert werden soll, so wird das Dampfrohr f und der Mannlochdeckel entfernt und das Holz möglichst heiß durch den Schlot ausgeworfen. In dem Maße, als diese Arbeit fortschreitet, verkürzt man durch Abnehmen von Gliedern den Schlot, um die Überwurfkante in geeigneter Höhe zu haben. Ein mit einer Schutzhaube überdecktes Abzugrohr g, ein oben einmündendes Füllrohr h und ein Wasserstandsanzeiger i vervollständigen die Einrichtung. Während der Extraktion wird durch Einleiten von Dampf die Temperatur der Füllung nahe an 100° gehalten.

Ein kupferner, moderner Extraktionsapparat ist in Abb. 72 nach Bühler wiedergegeben. Das Holz wird durch das obere Mannloch a des Kochers b eingetragen und ruht auf dem kupfernen Siebboden c und dem Boden d des unteren Mannlochdeckels e. Das Mannloch ist so groß gewählt, damit der ganze Inhalt mit geringer Nachhilfe entfernt werden kann. Die Schlange g dient zum Anwärmen, das Dampfrohr h zur Beförderung des Saftumlaufes. Das Schutzrohr i kann etwas angehoben werden, um die Entleerung zu erleichtern, k ist der Saftabzug, l ist der Zulaufstutzen.

Mehrere solcher Apparate werden — wie oben an der Hand des älteren Extrakteurs von Kohlrausch geschildert, zu Batterien vereint, um die systematische Extraktion des Gutes zu ermöglichen.

Die konzentrierten Lohbrühen, welche man aus einem solchen Apparat erhält, können, nachdem sie, um das Eintreten von Zersetzungen (durch Schimmelbildung, welcher sie sehr unterworfen sind) zu verhüten, mit etwas Karbolsäure versetzt wurden, in Fässern verschickt werden, oder man kann sie durch Eindampfen so stark konzentrieren, daß sie die Beschaffenheit von Sirup erlangen und dann als »Gerbstoffextrakt«, Eichenloheextrakt«, »Fichtenloheextrakt« 2c., je nach dem angewendeten Materiale (gleichfalls in Fässern), versenden.

Die Extraktion ist stets mit einem Verluste an Gerbstoff verbunden, die sich nach dem D. R.-P. 218.534 verhindern lassen soll, indem man die gerbstoffhaltigen Stoffe vor dem Auslaugen einer höheren Temperatur aussetzt. Während es z. B. nicht möglich ist, Myrobalanen mit Wasser zu extrahieren, ohne einen Gerbstoffverlust von etwa 20% zu erleiden, wobei außerdem der Extrakt nur trübe löslich ist und sich beim Erwärmen der Lösung noch stärker trübt, kann man dasselbe Material, wenn es vorher einige Zeit auf eine 40° übersteigende Temperatur gebracht wurde, mit Wasser extrahieren, wobei dann keine Zersetzung des Gerbstoffes eintritt. Das aus solchen Auszügen hergestellte Extrakt ist klar löslich und zeichnet sich durch einen sehr hohen Gerbstoffgehalt aus.

Weil der Gerbstoff ein ungemein leicht zersetzbarer Körper ist und beim Eindampfen seiner Lösung in offenen Gefäßen schon stark verändert wird, muß das Eindampfen unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln, unter vermindertem Druck und bei sehr niederer Temperatur, in sogenannten Vakuumpfannen vorgenommen werden.

Die Vakuumpfannen werden gegenwärtig allgemein zum Zwecke der Konzentration von Flüssigkeiten verwendet, welche Körper enthalten, die durch Erwärmen über eine gewisse Temperatur nachteilige Veränderungen erleiden würden, z. B. von Zuckerlösungen. Dem Prinzipe nach besteht jeder derartige Apparat aus einem dickwandigen Gefäße von Kupfer, in dem eine Dampfschlange liegt, durch welche die Erwärmung der Flüssigkeit bewerkstelligt wird. Dieses Gefäß ist mit einer Luftpumpe verbunden, welche bei Beginn der Operation die Luft, später die Wasserdämpfe wegsaugt, so daß die Flüssigkeit in dem Abdampfgefäße, während der ganzen Arbeit des Eindampfens unter niederem Drucke steht.

Loheextrakte und Auszüge von Farbhölzern kommen unter diesen Verhältnissen meist schon unter 60° in lebhaftes Sieden und bei dieser niederen Temperatur ist keine Zersetzung des Gerbstoffes, beziehungsweise der Farbstoffe zu

befürchten. Nachdem die Lösungen bis zur entsprechenden Konzentration abgedampft sind, läßt man sie unmittelbar aus dem Vakuumapparate in die zu ihrer Versendung bestimmten Fässer fließen, wo sie, je nachdem man das Abdampfen mehr weniger weit getrieben hat, zu sirupdicken bis ganz festen Massen erstarren.

Es ist wichtig, die Fässer, in denen das Extrakt versendet werden soll, unmittelbar nachdem sie mit der heißen Flüssigkeit gefüllt wurden, fest zu verschließen; man bewahrt hierdurch die eingedickten Extrakte am einfachsten und sichersten vor dem Verderben, welchem sie sonst durch Ansiedlung von Schimmelpilzen sehr ausgesetzt sind. Wenn nämlich im Fasse selbst Schimmelkeime enthalten sind, oder aus der Luft in das Extrakt gelangen, so werden sie durch die Berührung mit der auf 60° C erwärmten Flüssigkeit entweder getötet oder es wird doch ihre Entwicklungsfähigkeit für sehr lange Zeit unterdrückt — die Extrakte bleiben dann in den geschlossenen Gefäßen vollkommen unverändert.

Die Darstellung von festen Holzextrakten (Lohe- und Farbstoffextrakten).

Die Anfertigung der festen Extrakte von Gerb- und Farbstoffen hat sich in neuerer Zeit zu einem Großgewerbe ausgebildet, die Fabrikation zerfällt in mehrere Hauptoperationen. Diese Operationen sind 1. das Zerkleinern der Rinden oder Hölzer, 2. das Ausziehen der löslichen Stoffe, 3. das erste Einkochen der Brühen, 4. das Filtrieren der Brühen und 5. das Konzentrieren der Brühen bis zu dem Grade, daß man beim Erkaltenlassen der eingekochten Brühen eine feste Masse erhält.

Das Zerkleinern findet bei Rinden mittels Vorrichtungen statt, welche den vorbeschriebenen Mühlen und Schneideapparaten mehr oder minder ähnlich sind; bei Farbhölzern geschieht das Zerkleinern unter Anwendung besonderer Raspelmaschinen.

Das Ausziehen der Gerb- oder Farbstoffe erfolgt jetzt immer in einer Vorrichtung, welche mit den Diffusionsbatterien, deren man sich in den Zuckerfabriken bedient, die größte Ähnlichkeit hat und aus 10 bis 12 Extraktionszylindern besteht, welche so miteinander verbunden werden, daß der Inhalt jedes Zylinders 10- bis 12mal mit frischem Wasser — je nach Umständen mit kaltem oder angewärmtem Wasser behandelt wird.

Bei der Extraktion löst sich aus den Rohmaterialien nicht nur Gerbstoff, sondern es werden auch andere Substanzen ausgezogen, unter denen die sogenannten Phlobaphene die wichtigsten sind, neben ihnen sind, je nach der Natur des Holzes, auch Eiweißstoffe, Gummiarten und Harze vorhanden. Diese Stoffe sind nur in heißem Wasser und in den konzentrierten Gerbsäurebrühen, jedoch nicht in kalten verdünnten Brühen löslich. Sie scheiden sich daher beim Gerben ab, wenn die Brühen auskühlen. Deshalb müssen diese Stoffe entfernt werden, was oft Schwierigkeiten bereitet. Am besten eignet sich hierzu Blutalbumin, das vielfach im Großen als Klär- und Entfärbungsmittel angewendet wird. Nach dem Zusatze des Albumins, den man in Sedimentiergefäßen, die mit indirekter Heizung und einem Rührwerke versehen sind, läßt man absitzen und zieht die klare Lösung ab, der Bodensatz wird abgepreßt und kann als Düngemittel verwendet werden.

Dann gelangen die Gerbstofflösungen in die Vakuumapparate, die meist nach dem Mehrkörpersystem gebaut sind.

Je nach der Größe des Betriebes verwendet man Vakuumapparate verschiedener Konstruktion. Wie auch ein derartiger Apparat gebaut sein mag, immer muß er aus einem mit Dampf zu beheizenden geschlossenen Verdampfungsgefäße bestehen, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, die so kräftig wirkt, daß sie alle in dem Gefäße sich bildenden Dämpfe sofort absaugt und der Druck in dem Verdampfungsgefäße fortwährend sehr nieder bleibt. Unter diesen Umständen ist es möglich, die Lohe- oder Farbenbrühen sehr rasch bei einer Temperatur von 50 bis 60° C

so weit einzudampfen, daß sie beim Erkalten zu einer festen Masse von fast pechartiger Beschaffenheit erstarren.

Da die festen Extrakte sehr hygroskopisch sind, so läßt man sie, gewöhnlich von dem Vakuumapparate weg, in die mit Papier ausgefütterten Fässer fließen, in denen sie versendet werden sollen, und schließt die Fässer, unmittelbar nachdem ihr Inhalt ganz erstarrt ist.

Um Gerbstofflösungen zu entfärben und zur Herstellung hellfarbiger Ledersorten geeignet zu machen, werden nach dem Deutschen Reichs-Patent der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie Nr. 220.021 die Gerbstoffauszüge im allgemeinen, besonders aber Mangroverinden, Malettrinden- und Quebrachoholzauszug mit aktiviertem Aluminium, d. i. Aluminiumamalgam behandelt. Dieses und ähnliche Verfahren besitzen allerdings den Nachteil, daß damit oft recht beträchtliche Gerbstoffverluste verbunden sind, doch sind sie bei vielen Extrakten nicht zu umgehen.

Kaltlösliche Gerbstoffextrakte lassen sich übrigens in ausgezeichneter Weise durch die Behandlung schwer löslicher Extrakte, besonders von Quebrachoextrakt mit Sulfiten (D. R. P. 91.603) herstellen. Man läßt auf Gelbholz, Hemlock, Fisetholz, Querzitron, Quebracho und Fichte, beziehungsweise deren Extrakte bei Temperaturen von 100 bis 150° eventuell unter Druck Bisulfite oder Sulfite der Alkalien einwirken.

Die Verwertung der Birkenrinde.

Die Birkenrinde kann in derselben Weise als Lohe verwendet werden, wie andere Baumrinden, sie finden aber in manchen Gegenden, namentlich in Nordeuropa, eine ganz spezielle Verwertung, welche unter Umständen auch bei uns sehr einträglich sein kann. Unterwirft man Birkenrinde der trockenen Destillation, so erhält man zwar die bei der trockenen Destillation von Holzsubstanz gewöhnlich auftretenden Körper: Gase, Holzessig und Teer, aber die Menge des letzteren ist verhältnismäßig sehr groß.

Der Birkenteer, oder wie er auch fälschlich genannt wird, das Birkenteeröl, besitzt einen ganz spezifischen Geruch, welcher jener des Juchtenleders ist, weil dieses eben mit Birkenteeröl eingerieben wird. Die angeblich aus Juchtenleder bestehenden Luxuslederwaren sind meistens aus anderem leichten Leder angefertigt und verdanken den »Juchtengeruch« eben nur dem Umstande, daß sie wie das echte Juchtenleder mit Birkenteeröl eingerieben werden. Am zweckmäßigsten wird man die Destillation der Birkenrinde in großen eisernen Kesseln vornehmen, welche mit einem Helme versehen und mit einer Kühlschlange verbunden sind; die Destillationsprodukte Holzessig und Teer lassen sich hierdurch mit Leichtigkeit vollständig gewinnen und das Destillat scheidet sich in der Ruhe in zwei scharf voneinander getrennte Schichten. Nachdem die Ausbeute an Essigsäure bei der trockenen Destillation der Rinden immer nur eine geringfügige ist, lohnt es sich nicht, den Holzessig selbst zu verarbeiten, sondern man sammelt ihn und verwertet ihn an solche Fabriken, welche sich speziell mit der Darstellung von reiner Essigsäure aus Holz beschäftigen.

XV.

Die Gewinnung von Harz und ätherischen Ölen aus Hölzern.

Durch das sogenannte Schwelen der Nadelhölzer kann man nebst den Produkten der trockenen Destillation auch das in dem Holze enthaltene Terpentinöl, sowie einen Teil des Harzes, letzteres aber nur in sehr unreinem Zustande gewinnen, ebenso kann man bei der Verarbeitung harzreicher Nadelhölzer auf Zellulose das Terpentinöl in reinem Zustande abscheiden. In manchen Gegenden wird aber die Gewinnung von Harz und

ätherischem Öl aus den harzreichen Bäumen systematisch betrieben, und zwar in der Weise, daß das Holz noch als solches verwertet werden kann, während das aus den Bäumen gewonnene Rohharz für sich allein weiter verarbeitet und zur Darstellung von Terpentin, Terpentinöl, Harz (Kolophonium), Harzöl und Pech verwendet wird.

Da es nicht in der Aufgabe dieses Werkes liegt, die forstliche Seite der Harzgewinnung näher zu besprechen, sei hier bloß erwähnt, daß man das Harz durch Hervorbringung starker Verletzungen an dem Baume gewinnt, daß aber diese Verletzungen nicht derart sein dürfen, daß sie das weitere Wachstum des Baumes gefährden. In Österreich, wo eine ungemein harzreiche Varietät der Föhre (Pinus austriaca) überall auf den Kalkbergen heimisch ist, verfährt man hierbei auf folgende Art:

Am Fuße des Stammes wird in das Holz eine muldenartige Vertiefung gehauen, welche zur Aufnahme des Rohharzes dient. Bisweilen wendet man an Stelle dieses Harzbehälters Tontöpfe von passender Form an und bindet diese Töpfe mittels eines um den Stamm gelegten Drahtes fest. Damit das Harz abfließt, wird an dem Stamme, welcher sich über dem Behälter befindet, ein Stück der Rinde weggehauen, anfangs oft nur 30 *cm* hoch. Wenn das Ausfließen des Harzes an der verletzten Stelle nachläßt, wird die Rinde weiter nach oben hin weggenommen, und man fährt damit fort, solange der Baum überhaupt noch Harz gibt. Bei manchen Stämmen wird während einer Reihe von Jahren allmählich die Rinde bis zu 4 *m* Höhe vom Boden auf gemessen und bis zum halben Umfange des Stammes weggenommen. Damit das längs des Stammes herabfließende Harz sicher in den hierfür bestimmten Behälter gelange, werden in dem von der Rinde befreiten Stammteile Hiebe in schiefer Richtung angebracht und in dem so entstandenen Spalt dünne Holzspäne gesteckt, welche das herablaufende Harz zwingen, in den Behälter zu fließen.

In dem Behälter sammelt sich eine zähe, honiggelbe Harzmasse, über ihr eine wässerige Flüssigkeit an; von Zeit

zu Zeit werden die Behälter mittels eines passend geformten Löffels entleert, das Harz in größeren Fässern gesammelt und gewöhnlich erst im Herbste nach der Fabrik gefahren, in welcher es weiter verarbeitet werden soll.

In Südtirol und im Tale St. Martin in Piemont gewinnt man den sogenannten venezianischen Terpentin aus den Stämmen von Larix decidua Mill., indem man etwa 30 *cm* über dem Boden in den Stamm ein Loch von 2 bis 3 *cm* Durchmesser bohrt; in Tirol wird das Loch bis zum Mittelpunkte des Stammes gebohrt und die Öffnung mit einem Stöpsel geschlossen. Während des Sommers füllt sich die Höhlung mit Terpentin, der im Herbste abgelassen wird, worauf man die Öffnung während des Winters geschlossen hält und im nächsten Jahre aus derselben abermals Terpentin erhält. Die jährliche Ausbeute an Terpentin soll an einem Stamme zwischen 100 und 300 *g* betragen.

Im Tale von St. Martin bohrt man die Löcher an der Südseite des Stammes, aber nicht bis zum Mittelpunkte ein, befestigt in ihnen Holzröhren und läßt durch diese den Terpentin ausfließen. Hört der Baum auf, Terpentin abzugeben, so verschließt man das Rohr, öffnet es nach 14 Tagen und gewinnt neuerdings Terpentin, und zwar jährlich $3^1/_2$ bis 4 *kg*. Daß der Baum durch diese Behandlung leiden muß, ist leicht einzusehen, und daher wird auch eine große Menge venezianischen Terpentins nicht auf diese Weise, sondern dadurch gewonnen, daß man die im oberen Teile des Stammes sehr zahlreich vorhandenen, sogenannten Harzbeulen öffnet und den Inhalt derselben (Terpentin) ausfließen läßt.

Die Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen, wie man sie aus verschiedenen Baumarten gewinnt, werden »Balsame« genannt, jene, welche man aus den Nadelhölzern erhält, bezeichnet man als »Terpentine«. Da unter den in Mitteleuropa vorkommenden Holzarten die Nadelhölzer allein in großem Maßstabe zur Gewinnung von Harzprodukten verwendet werden, so beschränken wir uns auf die Schilderung der Methoden, welche im Gebrauche stehen.

Die Terpentine bilden sich während der Vegetationsperiode in der Rinde und im jungen Holze und scheiden sich in meist langgestreckten Zellen, den sogenannten Balsamgängen ab, welche durch Vereinigung mehrerer Zellen entstanden sind. Solche Stellen, an welchen sich Terpentin in größeren Mengen sammelt, sind die oben erwähnten Harzbeulen; häufig durchbricht der Terpentin aber auch die Rinde und fließt an dem Stamme herab.

Die Beschaffenheit der Terpentine.

Die Eigenschaften der Terpentine sind in erster Reihe von der Art der Bäume abhängig, von welchen sie gewonnen werden, und jede Art unserer Nadelbäume, ja sogar die Varietäten derselben Art liefert Terpentine von verschiedenem Flüssigkeitsgrade, Farbe, Geruch und Geschmack. Unmittelbar nach dem Ausfließen aus den Bäumen sind alle Terpentine durchsichtig und meist hellgelb gefärbt und behalten auch manche diese Eigenschaften bleibend bei; es sind dies die »feinen« Terpentine. Andere Terpentinarten verlieren an feuchter Luft sehr bald ihre Durchsichtigkeit, werden trübe, indem sich in der Masse kristallinische Körper ausscheiden, und man bezeichnet Terpentine mit diesen Eigenschaften als »gemeine Terpentine«.

Die Terpentine bestehen aus Gemischen von ätherischen Ölen mit Harzen und diese sind wahrscheinlich als Oxydationsprodukte ätherischer Öle anzusehen; die Angaben verschiedener Chemiker über die Eigenschaften der ätherischen Öle gehen aber ziemlich weit auseinander, was wohl auf die Verschiedenheiten der aus verschiedenen Bäumen gewonnenen Produkte zurückzuführen ist. Der Terpentin, das Rohmaterial, aus welchem man Terpentinöl und Harz gewinnt, kommt im Handel in einer Reihe von Sorten vor, welche verschieden hoch im Preise stehen und von denen die nachbenannten die vorzüglichsten sind:

A. Gemeine Terpentine (an der Luft trübe werdend).

Deutscher Terpentin, von den in Deutschland heimischen Fichten- und Föhrenarten gewonnen, bildet im frischen Zustande eine zähe, sehr dickflüssige Masse von gelber Farbe, starkem »Harzgeruch« und brennend scharfem Geschmacke, welche an der Luft eine weißliche Farbe annimmt und trübe wird. Ein Teil des Terpentins, welcher an den von der Rinde befreiten Stellen der Fichtenstämme herabfließt, erhärtet fast vollständig zu klebrigen weißlichen Massen und wird am Ende des Sommers mittels scharfer Werkzeuge von dem Holze abgeschabt, er bildet das sogenannte »Scherharz.«

Die unter dem Namen »Waldweihrauch« bekannten Harzmassen von meist birnförmiger oder tränenförmiger Gestalt sind Stücke von Scherharz, welche von den Stämmen abgefallen sind und welche man nicht selten in Ameisenhaufen findet, wohin sie von den Ameisen geschleppt werden; in seinen Eigenschaften unterscheidet sich der Waldweihrauch von dem am Stamme erhärteten Harze wohl nur dann, wenn er durch lange Zeit in der Erde gelegen hat.

Französischer Terpentin, vorzugsweise von der Strandfichte in der Umgebung von Bordeaux in großen Mengen gewonnen, ist in seinen Eigenschaften dem deutschen Terpentine sehr ähnlich, wird aber gewöhnlich, bevor er in den Handel gebracht wird, einer Reinigung von fremden Körpern unterworfen, indem man ihn durch Stroh filtriert; darauf bleiben Rindenstückchen, Fichtennadeln, Insekten usw., welche von der zähen Masse umschlossen werden, zurück und man erhält den Terpentin als ziemlich klare, zähflüssige Masse.

Das als Galipot oder barras bezeichnete, mehr dem Harze als dem Terpentine gleichende Produkt wird in derselben Weise von der Strandfichte gewonnen, wie das Scherharz bei der Gewinnung des deutschen Terpentines.

Amerikanischer Terpentin, meistens von Pinus palustris stammend, ist in neuerer Zeit auch in Europa ein starker Konkurrent für die einheimischen Terpentine geworden;

das Galipot dieses Terpentins bildet dunkelgelbe glanzlose Massen.

In bezug auf ihren Gehalt an ätherischem Öle (Terpentinöl) zeigen die Terpentine verschiedenen Ursprunges bedeutende Unterschiede; während deutscher Terpentin bis zu 32% ätherisches Öl liefert, erhält man aus französischem höchstens 25, aus dem amerikanischen aber nur 17% ätherisches Öl.

B. Feine Terpentine (an der Luft klar bleibend).

Venezianischer Terpentin von Larix decidua ist in ganz frischem Zustande milchartig getrübt, wird beim Stehen aber klar und bildet eine farblose bis bräunlich gefärbte, fadenziehende Masse von nicht unangenehmem Harzgeruch und bitterem Geschmack; bei der Destillation liefert er zwischen 18 und 25% ätherisches Öl.

Straßburger Terpentin, aus den Harzbeulen der Weißtanne gewonnen, ist dem venezianischen sehr ähnlich, aber dünnflüssiger und dunkelfarbiger als dieser, von zitronenartigem Geruch und scharf bitterem Geschmack.

Zu den feinen Terpentinen sind auch noch zu rechnen: 1. Der kanadische Terpentin von der Balsamtanne; er ist fast ganz farblos, wohlriechend und scharf schmeckend. 2. Der Terpentin von Zypern oder Chios, welcher auf den griechischen Inseln und in Syrien von Pistacia Terebinthinus und Pistacia vera gewonnen wird; er hat eine eigentümlich grünlichgelbe Farbe, ist dickflüssig, riecht zugleich nach Terpentin und Fenchel und schmeckt gewürzhaft. Der Ölgehalt ist auch bei den feinen Terpentinen sehr verschieden groß; venezianischer Terpentin ergibt 18 bis 25% ätherisches Öl, Straßburger 33·5 und kanadischer Terpentin 18 6% Öl.

Obwohl über die chemische Beschaffenheit der Terpentine und der aus ihnen darstellbaren Produkte zahlreiche Arbeiten vorliegen, die in bezug auf ihre Ergebnisse ziemlich weit auseinander gehen, ist doch bezüglich des Verhältnisses zwischen Terpentin, Terpentinöl und Harz mit Sicherheit folgendes anzunehmen: Ein Terpentinöl (wie wir unten

zeigen werden, scheint es eine ganze Reihe von »Terpentinölen« zu geben) nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und geht hierdurch in Körper über, welche die Eigenschaften von Säuren besitzen und als Harze zu bezeichnen sind. Terpentinöl und Harz sind aber nur die Endglieder des Vorganges, und zwar insoferne, als sich zuerst ein Gemenge beider Körper bildet: der Terpentin.

Wir können sonach die Terpentine als Lösungen von Harzen in Terpentinölen betrachten; anfangs ist nur eine geringe Menge von Harz vorhanden, und das Produkt ist ziemlich dünnflüssig; in dem Maße, in welchem die Oxydation des Öles fortschreitet, nimmt dieses eine dickere Konsistenz an, bis endlich eine vollkommen feste Masse vorhanden ist. Aber selbst wenn man dieses Rohharz jahrelang liegen läßt, riecht es noch nach Terpentinöl und es läßt sich noch eine gewisse Menge des Öles durch Destillation gewinnen, so daß zu vermuten ist, die eigentümliche Beschaffenheit des sich immer mehr verdickenden Terpentines verhindere die vollständige Verflüchtigung des Terpentinöles.

Nach älteren Untersuchungen von Unverdorben enthält das aus den Terpentinen dargestellte Harz mehrere Säuren, und zwar: Pininsäure oder α Harz in hochprozentigem Weingeist löslich; Silvinsäure oder β Harz in Weingeist unlöslich; η Harz von nicht saurer Beschaffenheit. Außer diesen in allen Terpentinharzen vorkommenden Körpern soll im französischen Terpentin eine weitere Säure, Pimarsäure, im Straßburger und kanadischen Terpentin eine Säure: Abietinsäure und Abietin enthalten sein.

Die Pininsäure stellt einen gelbbraunen amorphen Körper von stark sauren Eigenschaften dar, dessen Alkalisalze in Wasser löslich sind (Harzseifen); die Zusammensetzung der Pininsäure stimmt mit jener der Silvinsäure überein ($C_{20} H_{30} O_2$), und der Unterschied zwischen beiden Säuren liegt hauptsächlich darin, daß die Silvinsäure kristallinisch ist; die Kristalle sind große rhombische Säulen, welche sich leicht in Weingeist und ätherischen Ölen lösen, bei 150 bis 170° C schmelzen und bei längerem Erhitzen auf etwa 240°

in eine neue, nicht kristallisierbare Verbindung: Kolopholsäure übergehen.

Die Pimarsäure ist kristallinisch, schmilzt bei 155°, sublimiert bei 170° C und ist ebenso zusammengesetzt wie die Silvinsäure. Die Kristalle werden beim Liegen an der Luft undurchsichtig und lösen sich dann leichter in Weingeist als früher. Durch Erhitzen liefert sie neben Wasser als Zersetzungsprodukte das neutrale Pimaron ($C_{20} H_{28} O_4$) und Pyromarsäure, welch letztere in der Zusammensetzung, nicht aber in der Kristallform mit der Pimarsäure übereinstimmt. Das Abietin wird aus dem Harze des Straßburger und kanadischen Terpentines durch Ausziehen mit heißem Weingeist und Abkühlen der Lösung in Form von rektangulären Prismen gewonnen.

Nach Maly kommt in dem Terpentin nur eine einzige Säure, die Abietinsäure, vor, welche in dem frischen Terpentin in wasserfreiem Zustande in Terpentinöl gelöst ist; beim Eintrocknen des Terpentins hinterbleibt sie als eine gelbe, nicht kristallisierte spröde Masse, welche sich leicht in Weingeist und Äther löst und bei 90° C weich wird. Fügt man zu der Lösung der Säure in Weingeist eine gewisse Menge von Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet dann Kristalle von wasserhaltiger Abietinsäure aus, welche erst bei 165° C schmilzt; die nicht kristallisierte Abietinsäure hat die Zusammensetzung $C_{44} H_{62} O_4$, die kristallisierte $C_{44} H_{64} O_5$.

Dieser Anschauung entsprechend ist der frische Terpentin eine Lösung von wasserfreier Abietinsäure in Terpentinöl; an trockener Luft verdunstet das Öl allmählich und die Säure hinterbleibt als durchsichtige amorphe Masse, an feuchter Luft verwandelt sie sich in die kristallinische Säure und hierdurch erscheint der Terpentin undurchsichtig oder zum mindesten trübe.

Die Verarbeitung der Terpentine.

Die Terpentine oder das Rohharz, welches man durch das »Anharzen« der Bäume gewinnt, werden durch Destil-

lation weiter verarbeitet, man erhält als Hauptprodukte Terpentinöl und Harz, welch letzteres je nach der Behandlung sehr verschiedene Eigenschaften zeigt. Die Destillation der Terpentine wurde und wird auch gegenwärtig noch an vielen Orten in sehr primitiver Weise ausgeführt, wobei das Harz, welches hinterbleibt, nachdem das Terpentinöl abdestilliert ist, zum Teil der trockenen Destillation unterzogen wird und je nach der Höhe, bis zu welcher man die Temperatur gesteigert hat, gelbes, rotes, schwarzes Harz (Pech) liefert.

Das roheste Verfahren, nach welchem harzreiche Hölzer verarbeitet werden, ist das schon früher geschilderte Teerschwelen, wodurch man anfangs eine hellbraun gefärbte Masse, weißen Teer, erhält, während in den späteren Stadien des Schwelens immer dunkelfarbigere Teermassen abfließen: schwarzer Teer. Durch Destillation des weißen Teeres mit Wasser erhält man ein wenig wertvolles, weil durch Produkte der trockenen Destillation meist unangenehm brenzlich riechendes Öl, das sogenannte »Kienöl« (oder auch polnisches Terpentinöl), und als Rückstand im Destilliergefäße eine gelblichweiße Masse, welche bei Sommerwärme stark erweicht. Der schwarze Teer, in gleicher Weise behandelt, liefert »Pechöl« und schwarzes glasiges »Pech« von höher liegendem Schmelzpunkte. Durch Behandlung der harzreichen Hölzer in den Thermokesseln oder besonderen Dampfdestillierapparaten erzielt man bei zweckmäßig geleisteter Arbeit zwar eine gewisse Menge reineren Terpentinöles, ohne jedoch Harz von besonderer Reinheit zu gewinnen.

Darstellung der Harze und des Terpentinöles durch Destillation der Rohharze.

Feinere Produkte, sowohl Terpentinöl als Harz, lassen sich nur gewinnen, wenn man die Destillation des Rohharzes oder Terpentines mit Wasser vornimmt, weil es dann bei vorsichtiger Arbeit möglich ist, die Zersetzung des Harzes hintanzuhalten. Die hierzu verwendeten Apparate

bestehen aus kupfernen Destillierblasen, welche durch einen Helm mit einer Kühlschlange in Verbindung gesetzt werden.

Beim Erhitzen des Terpentines mit Wasser wird das Terpentinöl fast vollständig verflüchtigt und trennt sich beim Stehen des Destillates von dem Wasser, auf welchem es schwimmt; der Rückstand in der Destillierblase, der sogenannte »gekochte Terpentin«, besteht aus den Harzsäuren, kleinen Mengen von Terpentinöl, Wasser und den etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen des Rohharzes, wie Fichtennadeln, Rindenstückchen usw.

Die Eigenschaften des gekochten Terpentines oder des »Gallipot« hängen von der Beschaffenheit des ursprünglich angewendeten Rohmateriales ab.

Der »deutsche gekochte Terpentin« bildet eine gelblichbraune undurchsichtige Masse, welche in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur aber ziemlich weich ist, und zwar um so weicher, je mehr Terpentinöl sie noch enthält; bei längerem Aufbewahren wird der gekochte Terpentin infolge der Verflüchtigung von Öl allmählich fester. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen des gekochten Terpentines, nachdem das Wasser und Terpentinöl abgetrieben ist, kann man noch einen Teil des Terpentinöles gewinnen und erhält dann als Rückstand eine Masse von größerer Konsistenz; es ist aber in diesem Falle schwer, ein hellfarbiges Produkt zu erzielen, weil die Harze schlechte Wärmeleiter sind und infolgedessen die unmittelbar mit der Wandung der Destillierblase in Berührung stehenden Partien teilweise trocken destilliert werden. Das französische und amerikanische Gallipot werden meistens auf diese Weise behandelt und bilden gelbgefärbte glanzlose Massen von ziemlicher Härte.

Das sogenannte »gelbe Fichtenharz« wird dargestellt, indem man, nachdem das Terpentinöl abdestilliert ist, die Destillierblase schnell öffnet, die darin befindliche geschmolzene Masse durch Leinwand filtriert und gewöhnlich in Kübeln, welche nach oben hin weiter sind, erstarren läßt. Je wasserärmer das Harz ist, desto glasiger sieht es aus, je weniger hoch die Temperatur war, der es ausgesetzt wurde,

um so hellfarbiger ist es; enthält es noch viel Wasser, so fehlt das glasige Aussehen gänzlich und das Fichtenharz erscheint als weißliche oder gelbe Masse, welche auch nicht den schön muscheligen Bruch des völlig entwässerten Harzes besitzt; das Produkt nähert sich dann immer mehr jenem, das man als »weißes Harz« bezeichnet und welches man dadurch darstellt, daß man die Destillation unterbricht, wenn mit den Wasserdämpfen kein Terpentinöl mehr übergeht.

Das »burgundische Pech« ist Fichtenharz, welches in der oben angegebenen Weise durch vorsichtiges Erhitzen von Terpentinöl befreit wurde; da man diese geschätzte Sorte Harz mit hellgelber Farbe im großen nur durch Dampfdestillation darstellen kann, stellt man häufig eine ebenfalls als »burgundisches Pech« in den Handel gebrachte Imitation des Präparates durch Zusammensetzungen von Kolophonium mit Gallipot dar, in ähnlicher Weise wird das gelbe Fichtenharz durch Zusammenschmelzen von Kolophonium, weißem Harz und Wasser nachgeahmt.

Das Kolophonium entsteht dadurch, daß man das Harz, nachdem das Terpentinöl mit Wasser vollständig verflüchtigt ist, eine Zeitlang erhitzt, bis eine Probe die Eigenschaften erlangt hat, welche dem Kolophonium der betreffenden Harzart entspricht: man kann daher das Kolophonium als Harz bezeichnen, welches schon teilweise durch trockene Destillation zersetzt wurde. Die Beschaffenheit des Kolophoniums scheint nicht bloß von der Temperatur abzuhängen, bis zu welcher es erhitzt wurde, sondern auch durch die spezifischen Eigenschaften des Rohmateriales bedingt zu sein.

Das Kolophonium erscheint als schwach gelblich bis dunkelrotbraun gefärbte, vollkommen durchsichtig und glasig aussehende Masse und ist entweder so weich, daß es den Eindruck des Fingernagels annimmt, oder es läßt sich erst mit einem eisernen Nagel ritzen; es ist durchscheinend bis undurchsichtig, zwischen diesen Extremen in Farbe, Härte und Durchsichtigkeit finden sich alle nur denkbaren Übergänge vor. Unter dem Mikroskope erscheint das Pulver mancher Kolophoniumarten völlig amorph, bei dem an-

derer, namentlich der weichen Sorten erkennt man, daß in eine amorphe Grundmasse prismatische Kristalle eingelagert sind.

Amorphes Kolophonium ist ungemein spröde, leicht zu pulvern und fast ganz geruch- und geschmacklos; es schmilzt in der Wärme und wird zuvor schon sehr weich, und löst sich in Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Ölen und in Alkalien; das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1·010 und 1·080.

Das Kolophonium wird vielfach zur Fabrikation von Seifen verwendet und ist für diesen Zweck um so wertvoller, je hellfarbiger es ist; um das Kolophonium zu entfärben, reicht man mit den gewöhnlichen Bleichmitteln nicht aus, weil diese auf die Harzsubstanz selbst in energischer Weise einwirken, sondern man muß zu diesem Behufe die Harzsäuren nach dem von Hauth und Pochin angegebenen Verfahren der Destillation unterwerfen; es beruht darauf, daß die Säuren in einem Dampfstrome von entsprechend hoher Temperatur verflüchtigt werden können. Das Kolophonium wird geschmolzen, so weit erhitzt, bis sich über demselben weißliche Nebel zeigen, und dann durch Einleiten eines Stromes von überhitztem Wasserdampf die Destillation der Harzsäuren eingeleitet.

Die Destillation des Rohharzes mittels Dampf.

Das durch Destillation des Rohharzes in Destillierblasen mit direkter Beheizung gewonnene Terpentinöl ist fast immer durch eine gewisse Menge anderer Kohlenwasserstoffe, welche durch die Zersetzung der Harzsäuren entstehen, verunreinigt, auch besitzt das Kolophonium infolge dieser Zersetzung eine ziemlich dunkle Farbe, welche den Wert des Produktes vermindert. Wenn man die Destillation des Rohharzes unter Anwendung von Wasserdampf ausführt, so erhält man nicht nur das Terpentinöl frei von allen Zersetzungsprodukten des Kolophoniums selbst, sondern mit der hellsten Farbe, welche es seiner Abstammung nach über-

haupt besitzen kann; außerdem bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß man sehr große Mengen von Rohharz in einer Operation und unter Aufwand der geringst möglichen Brennstoffmenge verarbeiten kann. Es ergibt sich aus diesen Aufzählungen wohl von selbst, daß nur das Verfahren der Destillation des Terpentines mittels Dampf das allein empfehlenswerte ist.

Der Destillierapparat, dessen man sich für diese Zwecke bedient, kann so ausgeführt werden, daß er bis zu 4000 *kg* Rohharz faßt; er besteht aus zwei Hauptteilen: der Destillierblase und dem Filtrierapparate. Die Destillierblase D,

Abb. 73.

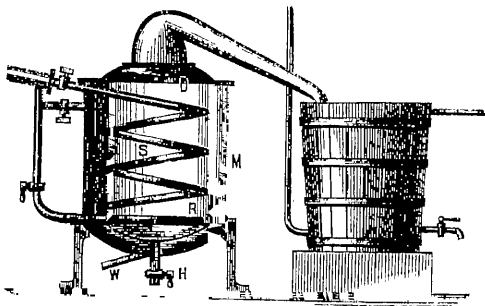



Abb. 73, ist aus Kupfer angefertigt, von einem Dampfmantel M umgeben und außerdem, der schnelleren Erwärmung wegen, mit einer Dampfschlange S versehen.

Nebst dieser Schlange liegt in der Destillierblase ein ringförmiges Rohr R, welches an der Unterseite mit vielen engen Öffnungen versehen und selbständig mit dem Dampfkessel verbunden ist. Das Rohr W dient zum Ablaufe des zwischen Mantel und Blase sich kondensierenden Wassers, das Rohr H zum Ablassen des von Terpentinöl befreiten geschmolzenen Harzes.

Nachdem die Destillierblase mit Rohharz gefüllt ist, läßt man Dampf von 2 bis 3 Atmosphären Spannung in

den Raum zwischen Mantel und Blase treten und gleichzeitig durch die Dampfschlange streichen, welche in der Blase selbst liegt. Sobald der Inhalt der Blase ganz flüssig geworden und aus der Kühlschlange schon Öltropfen abzufließen anfangen, läßt man durch das in der Blase liegende Ringrohr auch Dampf in das Innere der Blase treten; der Dampfstrom bringt das Terpentinöl zur Verflüchtigung, und nun verdichtet sich in der Kühlschlange ein Gemisch aus Wasser und Terpentinöl, welches in Apparaten aufgefangen wird, die nach Art der sogenannten Florentinerflaschen konstruiert sind.

Abb. 74.

Nach beendetem Abtrieb des Terpentinöles wird der Zutritt des Dampfes in das Innere der Destillierblase selbst abgesperrt, diese aber noch einige Zeit von außen erhitzt, um das Harz völlig wasserfrei zu erhalten, und dann sogleich zur Filtration des letzteren geschritten. Damit die Filtration des geschmolzenen Harzes rasch vor sich geht, ist es notwendig, es während des Filtrierens durch andauerndes Erwärmen dünnflüssig zu erhalten und es unter Druck durch die als Filter wirkende Substanz zu treiben. Abb. 74 versinnlicht die Einrichtung eines Apparates, welcher diesen Bedingungen entspricht.

Ein aus starkem Blech angefertigter Zylinder C, der oben mit einer Öffnung O versehen ist, durch die man das geschmolzene Harz aus der Destillierblase einströmen läßt, und welcher mit einem Dampfmantel D umgeben ist, besitzt einen abnehmbaren und unten gewölbten Boden, in dessen Mitte eine siebförmig durchlöcherte Platte P eingesetzt ist, auf welcher ein Filtriertuch liegt; unter dem Ab-

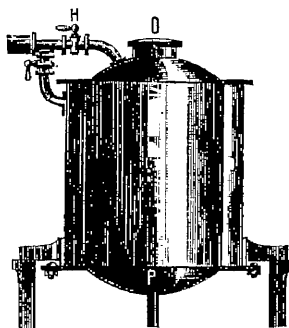
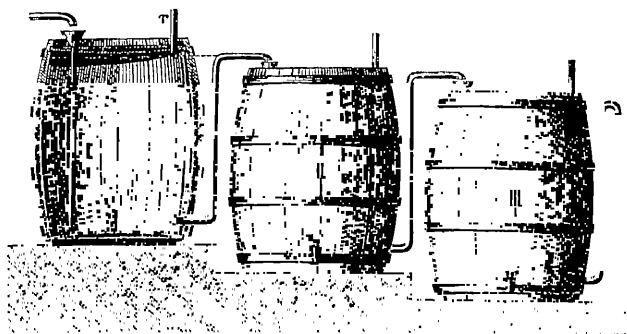
flußrohre werden die Gefäße aufgestellt, in denen das filtrierte Harz erstarren soll.

Unmittelbar bevor man das geschmolzene Harz aus der Destillierblase in das Filter einströmen läßt, wärmt man dieses durch Dampf an, füllt es mit Harz, verschließt die Öffnung und läßt nun durch Öffnen des Hahnes H Dampf auf die Oberfläche des geschmolzenen Harzes wirken; der Druck des Dampfes treibt das Harz durch das Filtriertuch, und darauf hinterbleiben alle festen Körper, welche dem Harze beigemischt waren. Nach beendeter Filtration

Abb. 75.

wird der Dampf abgestellt, der Boden des Filters abgenommen und das Filtriertuch durch ein anderes ersetzt. — Man kann das aus der Kühlschlange des Destillierapparates (Abb. 75) abfließende Gemisch, aus Wasser und Terpentinöl bestehend, einfach in einer Kufe auffangen, welche in verschiedener Höhe mit Ablaßhähnen versehen ist, und nachdem sich beide Flüssigkeiten durch Ruhen getrennt haben, das Wasser oder das auf ihm schwimmende Öl ablassen. Da es aber am zweckmäßigsten ist, das Terpentinöl so wenig als möglich mit Luft in Berührung zu bringen, wendet man auch vielfach Apparate an, welche in

ihrer Einrichtung den Florentinerflaschen gleichen. Eine einfache Vorrichtung dieser Art ist in Abb. 75 abgebildet.

Sie besteht aus einem Fasse I, in dessen oberen Boden ein bis nahe zum unteren Boden reichendes Trichterrohr und ein enges, beiderseits offenes Rohr R eingesetzt ist. Unmittelbar über dem unteren Boden des Fasses ist ein Rohr befestigt, welches bis nahe zum oberen Boden emporsteigt, dort rechtwinklig gebogen ist und über einem Trichterrohre mündet, welches in das entsprechend tiefer gestellte Faß II eingepaßt ist, das dieselbe Einrichtung besitzt, wie das Faß I und das Faß III.

Das in I sich sammelnde Gemisch aus Wasser und Terpentinöl scheidet sich in der Weise, daß das Öl emporsteigt; ist das Faß so weit gefüllt, daß die Flüssigkeit aus dem Rohre in das Faß II überfließt, so tritt nur Wasser nebst wenig Öl nach II über, und man erhält allmählich I ganz mit Öl gefüllt, II und III füllen sich im Verlaufe der Operation ebenfalls mit Öl an. Durch Öffnen der Hähne am Boden der Fässer kann das Öl in den Rektifikationsapparat gebracht oder unmittelbar in die Transportgefäße abgelassen werden.

Das rohe Terpentinöl zeigt gewöhnlich sauere Reaktion, weil es kleine Mengen von Ameisensäure und Essigsäure enthält, welche man dadurch beseitigt, daß man je 100 Teile des rohen Öles mit einem halben Teil gebrannten Kalk, der gelöscht und mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührt wurde, vermischt und die Flüssigkeit bis zur vollständigen Scheidung des Öles von der wässerigen Lösung der Kalksalze stehen läßt oder sie zweckmäßiger nochmals destilliert.

Die Eigenschaften des Terpentinöles.

Wie mehrere der sogenannten ätherischen Öle, besteht auch das Terpentinöl nicht aus einem Körper, sondern aus mehreren, welche zwar alle die gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ haben, sich aber durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten voneinander unterscheiden lassen. In den Ter-

pentinölen, welche aus Rohharz dargestellt wurden, das von verschiedenen Nadelhölzern stammt, sind auch verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten und hieraus erklären sich die großen Unterschiede in den Eigenschaften der Öle. In Ölen, welche über freiem Wasser destilliert wurden, sind außerdem noch wechselnde Mengen von Zersetzungsprodukten des Kolophoniums enthalten, und auch hierdurch werden die Eigenschaften der Öle modifiziert.

Das reine Terpentinöl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, aber nicht unangenehmem Geruche, welche gleichzeitig der Luft und dem Lichte ausgesetzt, rasch Sauerstoff absorbiert, sich verdickt, eine gelbe Farbe und zugleich den unangenehmen Geruch annimmt, welchen man gewöhnlich mit dem des reinen Öles verwechselt. Der von dem Öle absorbierte Sauerstoff ist in Form von Ozon vorhanden und dies bedingt die stark bleichende Wirkung des dem Lichte und der Luft ausgesetzten Terpentinöles; bei langandauernder Berührung mit Luft geht das Terpentinöl schließlich ganz in Harz über.

Der Siedepunkt der Terpentinöle schwankt zwischen 160 und 180° C, aber die Öle verflüchtigen sich schon in Berührung mit Wasserdampf von 100° C so stark, daß man diese Eigenschaft zur Destillation benützen kann; wie der Siedepunkt, zeigt auch das spezifische Gewicht der Öle bedeutende Unterschiede und schwankt zwischen 0·850 und 0·890. Das Terpentinöl ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber mit absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, anderen ätherischen und fetten Ölen in jedem Verhältnisse, und vermag selbst Schwefel, Phosphor und in völlig wasserfreiem Zustande die meisten Harze aufzulösen.

Das Verhalten des Terpentinöles gegen Alkohol ist sehr charakteristisch; absoluter Alkohol löst es, wie gesagt, in jedem Verhältnisse; 90%iger Alkohol löst beiläufig ein Zehntel Terpentinöl, verdünnter Alkohol nur eine sehr kleine Menge auf. Da die Mehrzahl der ätherischen Öle schon in einem ziemlich verdünnten Alkohole leicht löslich ist, benützt

man dieses Verhalten, um die Verfälschung eines solchen Öles mit Terpentinöl nachzuweisen.

Zu den theoretisch sehr wichtigen Eigenschaften der Terpentinöle ist auch ihr Verhalten gegen das polarisierte Licht zu rechnen; manche Öle lenken die Polarisationsebene verschieden stark nach rechts, andere wieder nach links ab, und es ist bei Ölen, welche durch Dampf destilliert wurden, durch dieses Verhalten sogar möglich, die Abstammung eines Öles von einer bestimmten Pflanze mit ziemlicher Sicherheit festzustellen; bei solchen Ölen, welche über freiem Feuer destilliert wurden, ist dies schwieriger, weil das optische Verhalten der Öle durch das Erwärmen auf höhere Temperatur und durch die beigemengten Zersetzungsprodukte des Kolophoniums modifiziert wird.

Die Zersetzungsprodukte, welche beim Überhitzen des Kolophoniums entstehen, sind sehr mannigfaltig; ein Gemenge derselben wird zum Zwecke der Anfertigung von Buchdruckfirnissen dargestellt und als »Harzöl« bezeichnet. Die wesentlichsten dieser Zersetzungsprodukte sind die folgenden:

Retinnaphtha, übereinstimmend mit Toluol, eine dünne, aromatisch riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_7 H_8$, Siedepunkt 108° C, spezifisches Gewicht 0·860.

Retinyl, übereinstimmend mit Kumol; eigentümlich riechend, Zusammensetzung $C_9 H_{12}$, Siedepunkt 150° C, spezifisches Gewicht 0·870.

Retinol, ölartige geruchlose Flüssigkeit; Zusammensetzung $C_8 H_8$, Siedepunkt 238° C, spezifisches Gewicht 0·900.

Retisteren, ein weißer kristallinischer Körper, von der Zusammensetzung $C_8 H_{16}$, welcher bei 67° C schmilzt, bei 325° C siedet und sich leicht in Kohlenwasserstoffen löst.

Weil alle Teile der Nadelhölzer ätherisches Öl enthalten, kann man auch aus dem Holze, aus den Nadeln und Astspitzen, sowie aus den Zapfen durch Destillation mit Wasser oder Dampf Öl gewinnen, derartige

Terpentinöle kommen unter besonderen Benennungen als: Kiefernnadelöl, Waldwollöl, Templinöl, Zapfenöl usw. in den Handel. Während früher der europäische Markt hauptsächlich von Frankreich mit den aus der Seestrandkiefer und von Österreich mit den aus der Schwarzföhre gewonnenen Harzprodukten versehen wurde, wird in neuerer Zeit auch aus Amerika sehr viel Terpentinöl und Kolophonium, dargestellt aus Pinus Palustris, nach Europa gebracht und der größte Teil des sogenannten englischen Terpentinöles wird in England aus amerikanischem Terpentin dargestellt.

Harzöl und Pinolin.

Das Harzöl ist ein Gemenge der flüssigen Produkte mit höheren Siedepunkten, welche bei der trockenen Destillation des Kolophoniums entstehen; Pinolin oder Kamphin werden die flüchtigeren Podukte genannt, welche vor dem eigentlichen Harzöle zur Verflüchtigung gelangen. In neuerer Zeit wird der größte Teil des Harzöles, welches zur Fabrikation von Buchdruckfirniß, Ruß und Schmiermitteln verwendet wird, aus dem billigen und dabei sehr reinen amerikanischen Fichtenharze dargestellt, doch ist die Darstellung dieses Produktes in jeder größeren Harzfabrik ein lohnendes Unternehmen, weil man die unreinen Harzsorten auf diesem Wege besser verwerten kann, als durch direkten Verkauf.

Bei der Destillation des Kolophoniums gewinnt man neben Harzöl und Kamphin noch Essigsäure, Leuchtgas und Pech, von welchen das Gas als Heizmaterial, das Pech als Schusterpech verwendet wird, während die Essigsäure in dem schon beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet werden kann. Um die bei der Zersetzung des Harzes entstehenden flüssigen Produkte ziemlich vollständig voneinander zu trennen, nimmt man die Destillation des Harzes in einer Destillierblase vor, deren Kühlschlange unten mit einer Hülse versehen ist, in der ein Aräometer schwimmt, welches genau das spezifische Gewicht der Flüssigkeit anzeigt. Weil der

Rückstand in der Destillierblase (das Pech) von zähflüssiger Beschaffenheit ist, muß die Blase unten mit einer ziemlich großen Öffnung versehen sein, die mittels einer Platte und Bügelschraube während der Destillation geschlossen ist, und unmittelbar nach der Beendigung geöffnet wird.

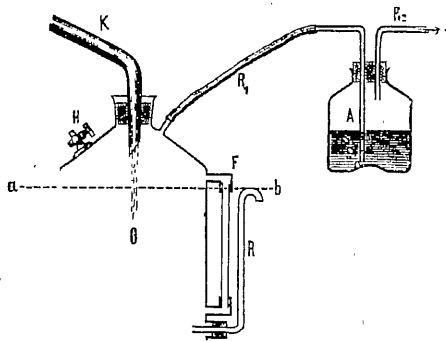
Die Destilliervorrichtungen, die man zur Darstellung des Harzöles verwendet, sind in vieler Hinsicht jenen ähnlich, die man zur Destillation der Mineralschmieröle benützt. Man destilliert sowohl mit indirektem wie direktem Dampf. Unter einer stehenden Blase mit Helm befindet sich direkt über der Feuerung ein Überhitzer, in dem der Dampf einer Kesselanlage auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Er durchströmt dann eine Dampfheizschlange in der Destillierblase und, wenn er sie verlassen hat, eventuell noch Vorwärmegefäße für die nächste Charge. Außer durch diese Heizschlange wird der Destillierapparat noch von außen durch Feuerzüge erwärmt. In einem späteren Stadium der Destillation wird dann auch noch Wasserdampf aus einem am Boden der Blase liegenden Rohre eingeleitet, dadurch wird es möglich, die Destillation bei einer niederen Temperatur zu beenden und Zersetzungen zu vermeiden, wodurch ein reineres, empyreumaärmeres Destillat erhalten wird.

Der Kühler besteht aus einem Systeme von Kühlrohren, deren erste Windungen durch Luft gekühlt werden, während die folgenden in Wasser, das sich entgegengesetzt in der Richtung des Kondensates bewegt, liegen. Dadurch wird die Temperatur in der Richtung des Dampfstromes immer niederer und dies bewirkt die fraktionierte Kondensation der Stoffe, so daß an der tiefsten Stelle der ersten Windung die am höchsten siedenden Produkte ablaufen, während von Windung zu Windung immer leichter siedende Stoffe kondensiert werden. Die Ableitung der Kondensate aus dem Kühler erfolgt ununterbrochen mit Hilfe kleiner Syphons oder ähnlicher Einrichtungen; eine solche wird durch die folgende Abb. 76 veranschaulicht.

Das Rohr K führt die am unteren Ende der Kühlschlange ablaufende Flüssigkeit in eine große Blechflasche G,

welche mit einem Flüssigkeitsstandglase F und einem drehbaren Rohre R versehen ist; im oberen Teile der Flasche ist ein Hahn H angebracht und der Kautschukschlauch R_1 führt nach einem etwas Wasser enthaltenden Gefäße A, das Rohr R_2 dient zur Abfuhr der Gase.

Bei Anwendung dieser Vorrichtung können die gasförmigen Destillationsprodukte durch R_1 und R_2 ungehindert entweichen, die flüssigen in G gesammelt werden; so lange das Aräometer nicht über 0·890 zeigt, läßt man die Produkte in G zusammenlaufen und hier scheiden sie sich in

Abb. 76.

eine wässerige (rohe Essigsäure) und in eine auf dieser schwimmende Flüssigkeit, leichtes Harzöl (rohes Pinolin).

Sobald sich eine Änderung im spezifischen Gewichte der Flüssigkeit und an derselben ein blauer Lichtreflex (Fluoreszenz) zeigt, wird die Vorlage entleert, indem nunmehr das schwere Harzöl überzugehen anfängt. Man öffnet zu diesem Behufe den Hahn H, dreht dann das Rohr R nach unten, läßt den Inhalt von G ausfließen, stellt das Rohr R wieder in seine ursprüngliche Lage und schließt H. Sobald das spezifische Gewicht des Destillates über 0·930 steigt, ist das schwere Harzöl vollständig überdestilliert, und

das Gefäß G wird abermals entleert, worauf man schließlich das sogenannte Tranöl oder Koböl abdestilliert und das Pech aus der Destillierblase abläßt.

Zu Beginn der Destillation geht zunächst etwas Wasser mit Essigsäure über, dann destilliert Harzspiritus (rohes Pinolin) und schließlich rohes Harzöl. Im Kessel bleibt Pech zurück, das als Schmiede- oder Schusterpech verwendet wird, wenn man nicht so lange destilliert, bis es vollkommen verkokt. Man erhält im Durchschnitte:

15	Teile	Pinolin,	unter 160°	siedend
25	»	Harzöl	» 290°	»
25	»	»	» 315°	»
12	»	»	» 350°	»

Das rohe Pinolin wird durch längeres Abruhen so vollständig als möglich von dem sauren Wasser getrennt, sodann mit Kalkmilch verrührt. Das entsäuerte leichte Öl wird dann in einer gewöhnlichen Destillierblase rektifiziert und man erhält anfangs aus 100 Teilen Rohöl beiläufig 10 Teile gelblich gefärbtes Öl (gelbes Kamphin), sodann aber 60—65 Teile farbloses Pinolin (früher auch als Photogen oder Phosgen im Handel vorkommend) mit dem spezifischen Gewichte von 0·820 bis 0·830.

Der nach dem Abdestillieren des Pinolins in dem Destilliergefäße verbleibende Rückstand wird gewöhnlich mit dem schwersten Destillate, welches vom Rohharze gewonnen wurde, vereinigt und zu Tranöl verarbeitet.

Das gereinigte, allenfalls noch durch Zusammenbringen mit gebranntem Gips völlig vom Wasser befreite Pinolin besteht aus wechselnden Mengen von Retinnaphtha und Retinyl und wurde vor Einführung des Petroleums als Leuchtmaterial vielfach zu Beleuchtungszwecken verwendet; seines bedeutenden Lösungsvermögens für Harze und seiner Flüchtigkeit wegen benützt man es häufig zur Darstellung flüchtiger Lackfirnisse.

Das schwere »blaue« Harzöl bis zum spezifischen Gewichte 0·930 besteht der Hauptmasse nach aus Retinol

und erscheint als schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, deren besonders charakteristische Eigenschaft die als himmelblauer Schimmer an der Oberfläche auftretende Fluoreszenz ist. Dieser Anteil des Gesamtdestillates findet vielfache Anwendung, und zwar zur Fabrikation von Buchdruckfirnissen und schnell trocknenden Firnissen überhaupt, zur Darstellung von Schmiermitteln für Maschinen (sogenanntes Patentfett); das »blaue« Harzöl wird ferner, mit Kolophonium zusammengeschmolzen, zum Auspechen der Bierfässer verwendet usw.

Das schwerste Harzöl besitzt braungelbe Farbe ohne Fluoreszenz und wird, nachdem es unter Zusatz von Soda nochmals destilliert wurde, als weingelb ölartige Flüssigkeit und durch Behandeln mit Natronlauge und abermalige Destillation farblos erhalten. Man benützt dieses Harzöl als Maschinenschmiermittel und zur Fabrikation von Wagenschmiere, wohl auch zur Verfälschung von Fischtran — daher der Name »Tranöl«.

Der Rückstand von der Destillation des Kolophoniums erscheint als glänzend schwarze Masse von großer Sprödigkeit; man kann dieses Kolophoniumpech entweder zur Rußfabrikation benützen oder ihm durch Zusammenschmelzen mit Holzteerpech, unter Zusatz von Teeröl, größere oder geringere Geschmeidigkeit erteilen. Eine derartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei etwa 36° C aber schon ganz weich und fadenziehend ist, wird als Schusterpech verwendet und enthält weniger Tranöl, als die sogenannte Pechschmiere, welcher man so viel Harzöl zusetzen muß, daß eine Masse von butterartiger Konsistenz gebildet wird.

Alphabetisches Sachregister.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

Z.